

# 真空槽を用いた泡箱の作製

京都大学理学部 物理科学課題研究 P2

高橋 樹

2020年4月3日

## 概要

飛跡検出器の一種である泡箱は、20世紀の素粒子物理学の発展に大きく貢献した。過熱液体中を荷電粒子が通過すると、軌跡に沿って蒸発が起こり線状に泡が発生する。これを撮影することによって、泡箱は粒子の軌跡を画像に残すことができる。

通常の泡箱は特殊な液体と装置を必要とするが、本研究では、身近なもので泡箱を作製することを試みた。まず初めに、真空槽と真空ポンプを用いて、水を過熱状態にすることに成功した。次の $\alpha$ 線源のトリタン棒を用いた実験では、過熱液体中でトリタン棒が起点となり泡が発生する現象が観測された。 $\alpha$ 線と反応した可能性があるが、その確証は得られていない。最後に、圧力・温度・溶質を変化させて実験を行ったが、宇宙線 $\mu$ 粒子や $\gamma$ 線源に感度を持つ過熱液体を作ることはできなかった。これは、荷電粒子のエネルギー損失に比べて、過熱状態が安定だったためと考えられる。

# 目次

第 1 章	目的	5
第 2 章	泡箱について	6
2.1	飛跡検出器の歴史	6
2.2	霧箱の原理	10
2.3	泡箱の原理	11
第 3 章	実験装置	13
第 4 章	実験	15
4.0	減圧速度の定義	15
4.1	実験 1: 脱泡の効果	15
4.2	実験 2: 常圧における温度変化 (65 °C)	17
4.3	実験 3: 減圧中の水温の推定	18
4.4	実験 4: 過熱状態の確認	20
4.5	実験 5: 異物を入れた過熱状態の性質	22
4.6	実験 6: 霧箱の実験	23
4.7	実験 7: $\alpha$ 線との反応	26
4.8	実験 8: 水溶液の過熱	29
4.9	実験 9: 常圧における温度変化 (85 °C)	33
4.10	実験 10: 高温側の過熱	35
4.11	実験 11: 沸騰と宇宙線 $\mu$ 粒子の相関	37
4.12	実験 12: $\gamma$ 線との反応	40
第 5 章	総括	42
5.1	結論	42
5.2	改善点	42
	謝辞	43
付録 A	物理・化学の予備知識	44
A.1	熱伝導率	44
A.2	熱力学関数	45
A.3	蒸気圧	46
A.4	気体・液体相転移	47
A.5	沸点上昇	50
A.6	表面張力	52
A.7	過熱	54
A.8	表面吸着	57
A.9	物質中の荷電粒子	60
付録 B	単位換算	61
付録 C	実験データ	63
	参考文献	68

# 目 次

2.1	霧箱で観測した Ra 線源からの放射線	7
2.2	陽電子の発見	7
2.3	初期の泡箱で観測した宇宙線 $\mu$ 粒子	9
2.4	$\Omega^-$ 粒子崩壊の軌跡	10
2.5	中性カレントを含む反応の軌跡	10
2.6	膨張型霧箱の模式図	11
2.7	泡箱の模式図	12
3.1	使用した真空槽と真空ポンプ	14
4.1	2 種類の減圧速度	15
4.2	脱泡中の様子	17
4.3	水道水の温度変化 (常圧)	18
4.4	常圧時と減圧時の水温の差	19
4.5	ビーカーの真上に磁石をセットした状態	21
4.6	使用したボルトの寸法	22
4.7	自作した霧箱の外見	24
4.8	霧箱で観測したトリタン棒からの $\alpha$ 線	25
4.9	霧箱で観測した宇宙線 $\mu$ 粒子	25
4.10	トリタン棒の入れ方	26
4.11	実験 (a) における突沸の連続写真	27
4.12	トリタン棒の名称と部位	28
4.13	実験 (b) における突沸の連続写真	28
4.14	洗剤を加えた後に脱泡した様子	32
4.15	脱泡前の蒸留水に片栗粉を加えて加熱した様子	33
4.16	水道水・片栗粉溶液の温度変化 (常圧, 高温)	34
4.17	(d) 洗剤 0.5 mL を加えたときの沸騰の連続写真	36
4.18	(e) 片栗粉を加えた場合に生じる 4 通りの泡	36
4.19	使用したシンチレーターと MPPC	37
4.20	真空槽, シンチレーター, ビーカーの位置関係	38
4.21	実験 11 の装置の写真	38
4.22	ビーカーとオシロスコープの同時スロー撮影中の様子	39
A.1	相転移の化学ポテンシャルを用いた説明	48
A.2	水の相図 (概略)	49
A.3	Maxwell の枠の実験	53
A.4	毛管現象の実験の断面図	53
A.5	半径 $r$ と Helmholtz の自由エネルギー $F$ の関係	54
A.6	シャボン玉を連結させる実験	55
A.7	液体中の気泡	55
A.8	界面活性剤の模式図	59
A.9	表面張力 $\gamma$ と濃度 $c$ の関係	59
B.1	圧力換算表	62

# 表 目 次

4.1	脱泡水道水・蒸留水の $-0.090$ MPaG 以下への減圧 . . . . .	17
4.2	常圧・減圧条件下の水温の比較 . . . . .	19
4.3	実験 2 から予想される水温とその修正 . . . . .	20
4.4	沸騰の激しさの評価基準 . . . . .	21
4.5	水道水・蒸留水の磁石投下に対する反応 . . . . .	22
4.6	異物を入れた水道水の減圧 . . . . .	23
4.7	トリタン棒と銅線の同時減圧 . . . . .	27
4.8	トリタン棒の沸騰場所の特定 . . . . .	28
4.9	水溶液の磁石投下に対する反応 . . . . .	31
4.10	高温側の飽和蒸気圧の比較 . . . . .	35
4.11	片栗粉 $0.24$ g の条件における泡の発生回数 . . . . .	39
C.1	水道水の温度変化 (常圧) . . . . .	63
C.2	水道水の温度変化 (常圧, 高温) . . . . .	64
C.3	片栗粉を溶かした蒸留水の温度変化 (常圧, 高温) . . . . .	66

# 第1章 目的

泡箱とは、液体の過熱状態を利用した荷電粒子の検出器であり、粒子の軌跡を画像として見るができるという特長がある。新粒子発見や標準模型の検証において、霧箱と並んで 20 世紀の素粒子物理学の発展に大きな役割を果たした。

物理学を学習する者が以上のような記述を読むと、「どういった軌跡が得られるのかこの目で見てみたい」と一度は思うことであろう。実際のところ、霧箱については家庭で自作する方法があちらこちらで紹介されている\*1。しかしながら、実用化された泡箱は加圧装置、特殊な液体、低温環境を必要とするものであり、泡箱を気軽に自作する方法は皆無であった。そこで、本研究では身近なもので泡箱を作製する方法を考案し、荷電粒子の軌跡を捉えることを目指す。

---

\*1過去の課題研究 P2 においても、2012、2016 年度に霧箱を作製し、陽電子を観測する研究が行われた。

## 第2章 泡箱について

### 2.1 飛跡検出器の歴史

霧箱や泡箱などの飛跡検出器は、粒子が通過した軌跡が写った画像から反応を解析するという点で、他の検出器とは一線を画す。軌跡から得られる情報は多く、粒子の位置の時間変化に加え、磁場を加えたときの曲率から運動量が、軌跡の密度から質量が推定でき、反応に伴う粒子の変化も追うことができる。そのユニークな機構ゆえ、素粒子物理学の歴史において独自の地位を築いてきた。

ここでは、代表的な飛跡検出器である霧箱 (cloud chamber)、原子核乾板 (nuclear emulsion plate)、泡箱 (bubble chamber) の3つに注目し、それらの歴史を振り返ることにする。これを見れば、「時代遅れの遺産」との印象を持っている読者にも、飛跡検出器の素晴らしさを感じて頂けるだろう。

状態変化、過飽和、過熱に関する理論は、付録 A にて説明してある。

#### 霧箱の発明

素粒子の軌跡を撮影することに初めて成功したのは、Charles Thomson Rees Wilson (英 1869~1959) だった。1894年、霧や雲を実験室で再現するために、密閉容器の中で水分を含んだ空気を減圧し、過飽和状態にする実験を繰り返していた。空気が小さなほこりを含んでいると、それが凝結核となって霧が発生することが知られていたが、ほこりを取り除いた時でも減圧時にわずかな水滴が生じることが分かった。その原因を調べるため、1895年に Röntgen により発見されたばかりの X 線を照射してみると、霧でできた線が雨のように大量に観測された。こうして 1896年に、X 線の電離作用によって周囲の空気がイオン化され、軌跡に沿って霧が発生すると確かめられた<sup>[1][2]</sup>。

Rutherford がウランから  $\alpha$  線と  $\beta$  線を発見したのは、1898年のことである。Wilson は多忙の中、断熱膨張を利用した霧箱を作製し、1911年に  $\alpha$  線と  $\beta$  線の軌跡に沿って霧が発生した写真を撮ることに成功した<sup>[3]</sup>。図 2.1 は当時の霧箱で撮影した写真である。

#### 霧箱の業績

霧箱は単に粒子が通過したことを検出するだけにとどまらず、軌跡を見ることができるという特長を備えており、応用が始まると数々の大発見を成し遂げていく。

1923年に Compton 効果が報告されたのだが、Compton による実験は散乱された X 線強度を電離箱で測定するもので、散乱後の二次電子の存在は明らかでなかった。そこで二次電子の検出に霧箱が用いられその存在を確認、Compton 効果を実証した。霧箱発明の業績が認められ、1927年に Wilson はノーベル物理学賞を受賞した<sup>\*2</sup>。

1932年8月2日、Anderson が宇宙線の研究のため、霧箱に鉛板を置き磁場を掛ける実験を行い、図 2.2 の軌跡を撮影した<sup>[4]</sup>。磁場から受ける Lorentz 力で軌道が曲がることと、鉛板の通過前後で速さが落ちることから、どちらから粒子が入射したのかを決定することができる。解析の結果、1928年に Dirac が予言していた電子と同じ質量・逆符号の電荷を持つ粒子であると分かった。これが有名な、陽電子の発見である。さらに翌 1933年には、Blackett と Occhialini によって電子・陽電子が対生成・対消滅する様子が霧箱で撮影された<sup>[5]</sup>。

<sup>\*2</sup>Compton も同年に受賞。選考理由は Compton 効果の発見。

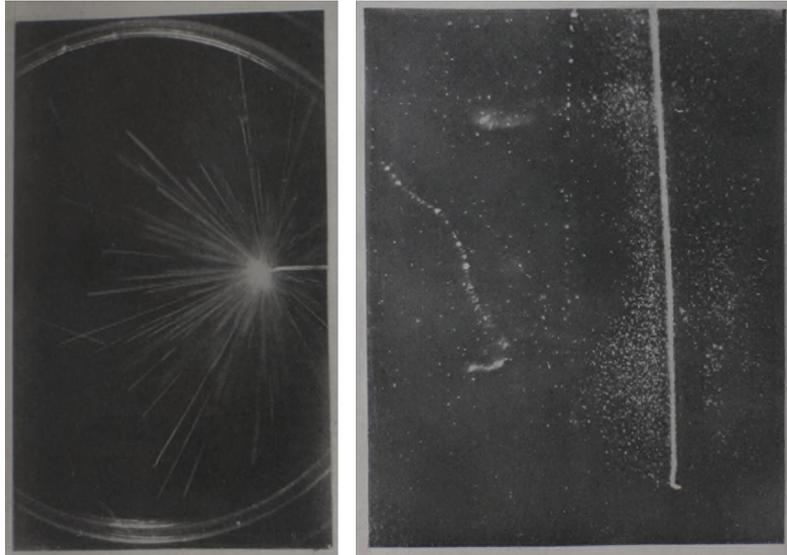


図 2.1: 霧箱で観測した Ra 線源からの放射線<sup>[3]</sup> (左:  $\alpha$  線, 右: 太線が  $\alpha$  線, 点線が  $\beta$  線).

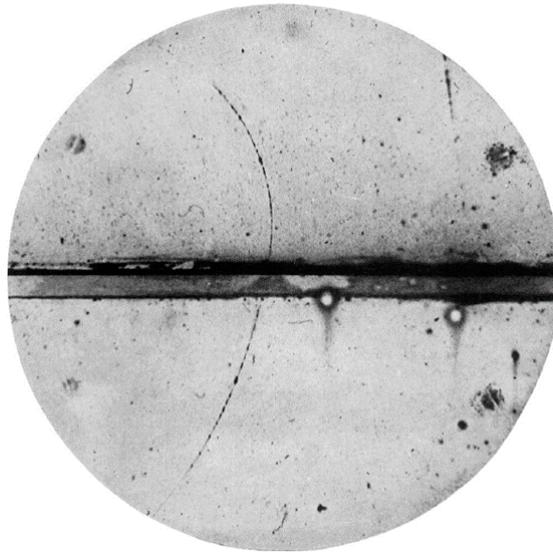


図 2.2: 陽電子の発見<sup>[4]</sup>. 中央に鉛板が置かれている.

霧箱が発見した新粒子は他にもある. 宇宙線の中に電子より重い未知の粒子が含まれていることが霧箱で観測されたと, 1936 年に Anderson, Neddermeyer が発表した. 当時は湯川秀樹が提唱した中間子と考えられたが, 正しくは  $\mu$  粒子の初観測であった<sup>[6]</sup>. また 1947 年, Rochester と Butler により霧箱内で V 字の軌跡を残す現象が発見された. 当時の理論では説明できず, ストレンジネス量子数が導入されて K 中間子として理解された<sup>[7]</sup>.

### 改良された霧箱

Wilson の膨張型霧箱は, 一度動作させると再び過飽和状態を作るために数分を要する欠点がある. 1920 年代に清水武雄, Blackett によって膨張・圧縮を自動化する研究が行われた<sup>[8]</sup>. 1932 年になると, Blackett と Occhialini は霧箱の上下に GM 計数管を設置し, 粒子が通過したときに自動で膨張を始める装置を開発した<sup>[5]</sup>. Blackett は霧箱の改良により, 1948 年にノーベル物理学賞を受賞した.

1930 年代には, Langsdorf によって温度勾配を利用した拡散型霧箱が作製された. この手法では過飽和状

態が実現する領域が狭く限定されるが、電離作用に対して常に感度を持ち、膨張型霧箱よりも手軽に作製できる。今日、教育目的で作られる霧箱は、ほとんどが拡散型である [8]。

## 原子核乾板の実用化

霧箱に続いて実用化に至った飛跡検出器は、原子核乾板であった。臭化銀 (AgBr) を含む写真乳剤中を荷電粒子が通過すると、軌跡に沿って銀の微粒子が析出し黒く変色する、という仕組みである。

写真用乾板が放射線に対して反応することは、既に 1900 年前後から知られていたが、素粒子実験で使うには感度が不足していた。そこで乳剤を改良したのが、Cecill Frank Powell (英 1903~1969) だった。1947 年、彼が開発した高感度の原子核乾板により、宇宙線に含まれる荷電  $\pi$  中間子が  $\mu$  粒子を経て電子へと崩壊する軌跡を捉えた。これを機に原子核乾板は、特に宇宙線研究の分野で盛んに用いられることとなった。以上の業績から、Powell は 1950 年にノーベル物理学賞を受賞した [9][10][11]。

## 世代交代

原子核乾板の位置分解能 (つまり軌跡の線の太さ) は 1  $\mu\text{m}$  程度であり、霧箱よりも優れている。しかし、顕微鏡で解析をしなければならず、作業量の多さが欠点となっていた。しかも乳剤 1 層の厚さは数百  $\mu\text{m}$  程なので、立体的な情報を得るには乾板を何層も重ねて使わなければならない。

さらにこの時期は、加速器の発展とも重なっている。1945 年、Veksler と McMillan により、従来のサイクロトロンよりも高エネルギーに加速できるシンクロトロンが発明され、1950 年代には数 GeV オーダーのシンクロトロンが世界各地で建設された [12]。すると、大強度のビームを高密度の標的に当てることで、稀にしか起こらない反応を捉える研究が行われ始めた。それに伴い、霧箱よりも高密度かつ、原子核乾板のような面倒な解析が不要で大型化できる検出器が求められるようになった [13]。

## 泡箱の発明

これらの期待のすべてに応えたのが、Donald Arthur Glaser (米 1926~2013) が発明した泡箱である。気体を標的とする霧箱と異なり、泡箱は過熱状態の液体を標的とするので、霧箱の約千倍の密度を持つ。よく調整された泡箱では、分解能は数  $\mu\text{m}$  まで細かくできる。また、大型化の利点として、衝突の頻度が増えることに加えて、連続して起こる反応を 1 枚の写真で観測できること、磁場を掛けたときに広範囲の方が精度が良いことも挙げられる [13]。

泡箱のアイデアを思い付いた Glaser は、まず 1952 年に、過熱液体が放射線に対して感度を持つことを発表した。そこでは、ジエチルエーテル ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ ) を厚いガラス管 (長さ 10 cm, 直径 3 mm) に入れ、130  $^\circ\text{C}$ , 21 atm に加圧しておいてから 0.6 atm へ急激に減圧することで過熱状態を作る。このとき近くに  $\gamma$  線源 ( $^{60}\text{Co}$ ) を置くと直ちに沸騰が始まるのに対し、線源が無いときには平均 68 秒後に沸騰する、という実験であった [14][15]。

そして翌年、装置にフィルムカメラとライトを組み入れ、宇宙線  $\mu$  粒子の軌跡の撮影に成功した。ジエチルエーテルをガラス製円柱 (高さ 3 cm, 直径 1 cm) に入れて約 140  $^\circ\text{C}$ , 20 atm に加圧しておいてから、約 1 atm へピストンで減圧することで、数秒間の過熱状態が得られる。そこにちょうど  $\mu$  粒子が入射すると、図 2.3 のような写真を撮ることができる。気泡の列はすぐに膨張し、約 70 ms 後には容器全体に広がり、軌跡は消える [15][16]。

## 泡箱の実用化

初期の泡箱は沸騰を避けるために、表面が滑らかなガラス容器で作られていたが、容器の壁付近が部分的に沸騰していても液体内部では過熱状態が保たれており、泡箱として機能することが Woods により指摘さ

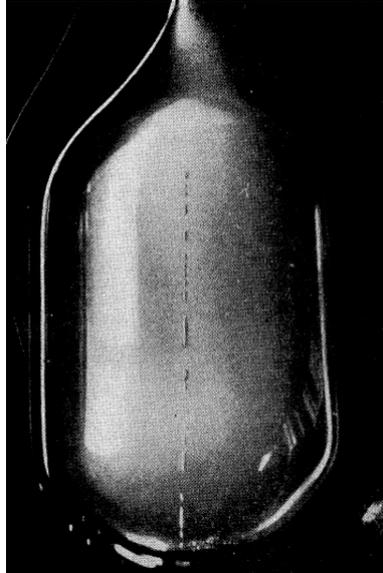


図 2.3: 初期の泡箱で観測した宇宙線  $\mu$  粒子 [16].

れた。前者を clean chamber, 後者を dirty chamber と呼ぶ。この発見により, 耐久性の高い金属製容器に観測用の窓を取り付けた dirty chamber が実用化され, 加速器実験に用いられた [13].

その後も改良が進められ, 液体窒素, 液体水素, 重水素, プロパン ( $C_3H_8$ ), キセノンなどを過熱液体として用いた泡箱が製作されていった。特に水素原子核は陽子 1 個だけから成り, 余計な反応を起こさないことから注目を集めた [17]. 中でも水素泡箱の発展と, 解析の自動化に貢献した人物が Alvarez であった。Glaser は 1960 年に, Alvarez は 1968 年にノーベル物理学賞を受賞した [18][19].

一方で加速器はより一層高いエネルギーが実現可能になっており, 泡箱もますます大型化が進んだ。例えば CERN の Super Proton Synchrotron (SPS) は 450 GeV のエネルギーであったが, 高さ 4 m を超える巨大な泡箱 Gargamelle (1970~76 年) や Big European Bubble Chamber (BEBC) (1973~84 年) がその検出器として用いられた [12][20][21]. こうして 1960~70 年代に泡箱は全盛期を迎えた。

### 泡箱の業績

泡箱を用いた顕著な功績として, ストレンジネスを持つ粒子群の発見と, 中性カレントの発見が有名である。

$\Omega^-$  粒子は s クォーク 3 つから成るバリオンであり, Gell-Mann 等によりその存在が予言されていた。1964 年, Brookhaven 研究所は 2 m 泡箱と  $K^-$  ビームを用いて,  $\Omega^-$  粒子が  $\Xi^0$  粒子 (uss),  $\Lambda^0$  粒子 (uds) を経て崩壊していく現象を初観測した (図 2.4)。この結果, クォークモデルが確立し, 強い相互作用の研究が進化した [12][22].

中性カレントとは, 電荷を持たない Z ボソンを媒介する弱い相互作用のことで, こちらも 1960 年代に予言されていた。1973 年, Gargamelle (フレオン  $CF_3Br$  を液体に使用) で, ニュートリノビームが電子又はハドロンと反応する様子が初めて観測された (図 2.5)。この発見は電弱統一理論へと繋がった [23][24].

この他にも泡箱は, 核子の深部非弾性散乱や共鳴状態の研究にデータを提供した [25].

### 泡箱の衰退とその後

素粒子物理学に数々の進歩をもたらした泡箱であったが, トリガーを掛けられない, 人間の目で解析しなければならない, 巨大化に限界があり高エネルギーの実験に使えないなどといった欠点を持っている [26]. 強力な加速器の出現やコンピュータ技術の発達につれて, 電気信号を感知する検出器 (シンチレーター, チェレンコフ検出器, ドリフトチェンバー等) が台頭し, 泡箱は次第に姿を消していった [12].

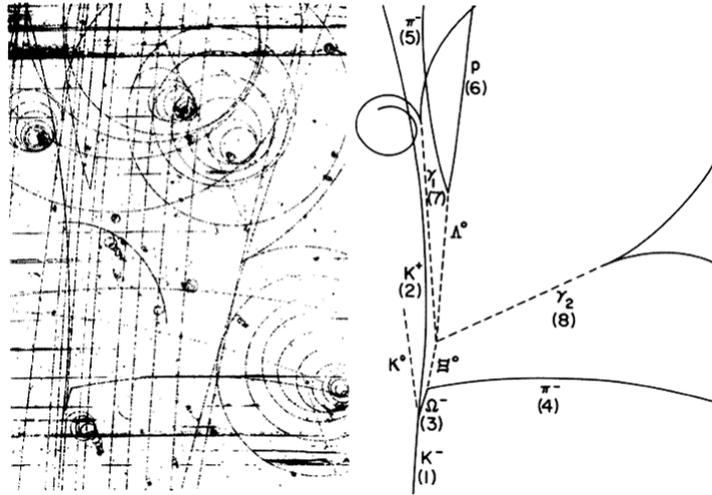


図 2.4:  $\Omega^-$  粒子崩壊の軌跡 [22].

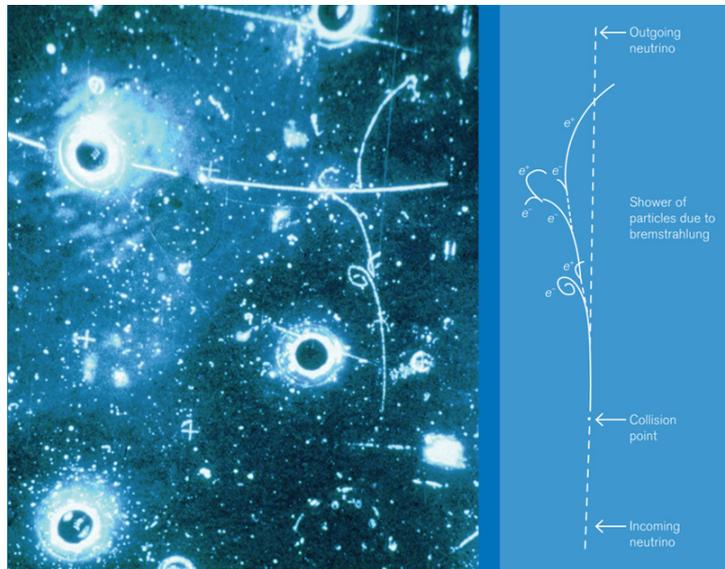


図 2.5: 中性カレントを含む反応の軌跡 [24].

そんな中、ダークマターを筆頭に新しい物理を探求するための検出器として、泡箱が有効であると報告され、近年再注目されつつある [27]。また、中性子は電荷を持たないが、実は泡箱で検出できることが分かった。この場合、入射した高速中性子が液体中の原子核と弾性衝突することによって生じたイオンが、気泡を生成する [28]。

前述の原子核乾板についても、飛跡読み取りの自動化など改良が進められ、チャームクォークの発見 (1971 年)、タウニュートリノの発見 (2000 年) といった大きな成果を残している [9]。

## 2.2 霧箱の原理

放射線が空気中を通過するとき、窒素分子や酸素分子の電子が散乱され、その軌跡に沿って陽イオンが生じる。これを電離という。過飽和状態で電離が起こると、陽イオンが凝結核の役割を果たし、周囲の水分が集まって小さな水滴ができる。その結果、放射線の軌跡が線状の霧として現れる [1][29]。

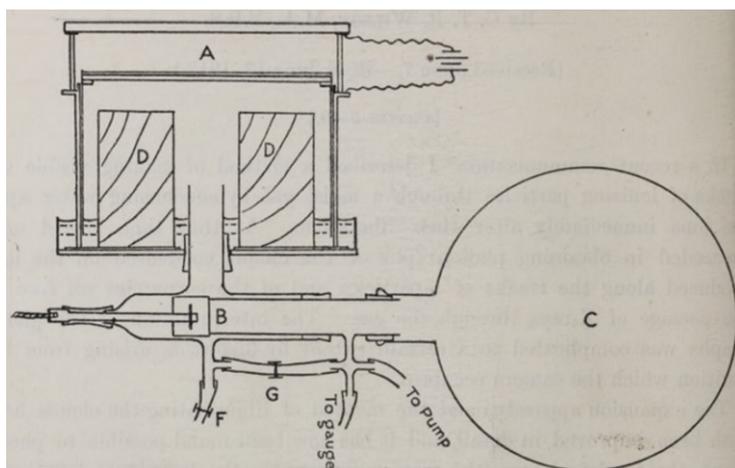


図 2.6: 膨張型霧箱の模式図 [3]. 領域 C は膨張させるための真空管で, 領域 A が過飽和になる.

霧箱には大きく以下の 2 種類がある.

- ・膨張型霧箱

Wilson によって最初に発明されたタイプで, Wilson 霧箱とも呼ばれる. 蒸気を密閉容器に入れて, ピストン等で急激に断熱膨張させる. すると, 気体の温度が下がり, 飽和蒸気圧が小さくなることで, 一時的に過飽和状態が実現する. このタイミングで放射線が入射したときに限り, 軌跡が観測される. 図 2.6 は, Wilson の発明当初の装置である.

- ・拡散型霧箱

容器の下部を低温に保っておき, 上部から蒸気を供給し, 下方へ拡散させる. その結果, 容器の中間部に過飽和状態の層が形成されて, その領域は放射線に対して常に感度を持つ. 水よりも揮発性が高く, 過飽和状態を作りやすいアルコール類が用いられることが多い.

## 2.3 泡箱の原理

泡箱に使われる過熱液体の種類は多岐に及び, 目的に応じて使い分けられる. 例えば液体水素は陽子と電子だけから構成されるので, 余計な反応を防ぐことができる. 重水素では, それに加えて中性子が関与する比較的単純な反応を見ることができる. フレオン<sup>\*3</sup>(ハロゲン化炭化水素) は液体水素に比べて粒子のエネルギー損失が大きく, また反応性が低く引火しないため扱いやすい [26].

実用化されている典型的な泡箱の動作の仕組みは, 以下の通りである. まず, 液体を所定の温度の下で数気圧の高圧をかけて, 通常の液相 (過熱ではない) に保っておく. 次に, ピストンを動かして素早く大気圧程度まで減圧すると, すぐには沸騰が起こらず, 液体は過熱状態となる. そこに荷電粒子が入射すると, 軌跡に沿って気泡の核が形成される. 数ミリ秒が経過すると, 気泡は目に見えるまでに成長するので, ライトが光り写真が撮影される. そして, 液体全体が沸騰する前にピストンで元の圧力に圧縮し, 発生した泡を消す, というサイクルが繰り返される [13][26]. 泡箱の模式図を, 図 2.7 に示す.

また, 実験時に数テスラの磁場を掛けることが多い. これにより, 荷電粒子の軌道がローレンツ力で曲がり, その曲率から運動量を求めることが可能になる.

泡が発生するのに必要なエネルギーは, 入射した粒子から供給されるわけだが, そのメカニズムは現在でもよく分かっていない部分がある [30]. 初期の論文では, 電離作用で生じたイオンに由来する電荷を持った泡が, Coulomb 反発のために膨張すると考えられていた [15][31]. しかし, 泡が成長し臨界半径  $r_c$  にまで達す

<sup>\*3</sup>日本ではフロン, 欧米ではフレオンと呼ぶことが多い. 温室効果ガスで有名なフロンガスと同じもの.

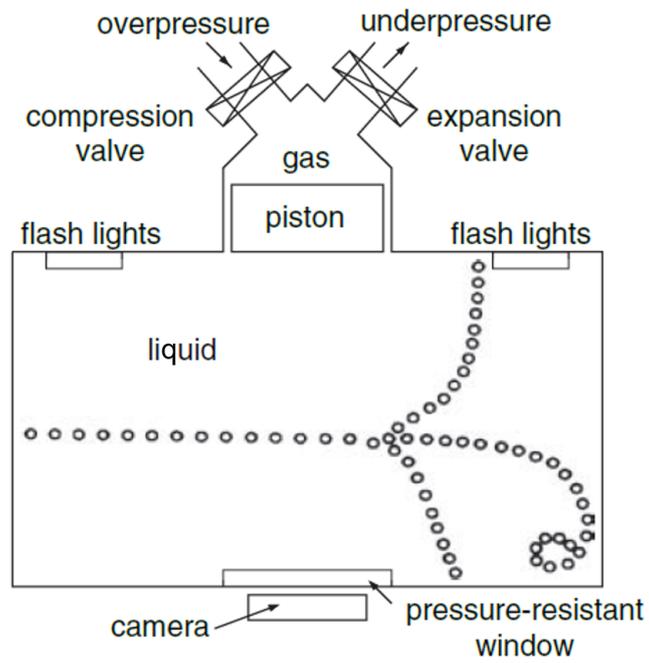


図 2.7: 泡箱の模式図 [26].

るのに必要とする時間に比べて、イオン同士が再結合する時間の方が短いことが示され、この説は否定されている。代わりに、入射粒子が通過する際に、液体中の電子にエネルギーが受け渡され、局所的 (数百 Å) に温度が上昇することによって蒸発が促されると予想されている [13][30].

## 第3章 実験装置

実験は課題研究 P2 部屋 (京都大学理学研究科 5 号館 301 号室) にて, 2019 年 11 月から 2020 年 3 月にかけて行った. 室温は空調で 18 °C~20 °C になるよう調節した.

実験に使用した器具は, 以下の通りである.

- 真空ポンプ (アルバック社 小型油回転真空ポンプ G-50SA)
- 真空槽 (アズワン社 真空デシケーター VS 型, アクリル樹脂, 板厚 20 mm, 内寸法 260×260×100 [mm])
- 圧力計 (長野計器 ブルドン管汎用型圧力計 GS50, 精度  $\pm 0.0016$  MPa)
- 赤外線放射温度計 (カスタム社 MIR211, 精度  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ )
- 棒状温度計 (シンワ測定 H アルコール 72508, 精度  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ )
- 蒸留水 (林純薬工業)
- ビーカー類
- 電気コンロ (泉精器製作所 IEC-105)・ステンレス鍋 (直径 16 cm, 高さ 12 cm) (湯せんに使用)
- フェライト磁石 (1 個につき 20×10×3.0 [mm])
- トリタン棒 (モノタロウ社 WT20, 直径 2.0 mm, ThO<sub>2</sub> を約 2%含む)
- 各種放射線源 (後述)
- 各種試薬 (後述)
- iPhone 6s (アップル社, スロー撮影機能を使用, フレーム数 240 fps)
- MPPC (浜松ホトニクス)\*<sup>4</sup>
- 直流電源装置 (松定プレジジョン社 PL-120-0.6)
- プラスチックシンチレーター SMRD (長さ 240×200×7 [mm])\*<sup>5</sup>
- デジタルオシロスコープ (テクトロニクス社 TBS2104)

図 3.1 のように装置を組み立てた. 圧力計は大気圧を基準とするゲージ圧 MPaG で表示されるため, 本レポートでもそれを用いる. 真空槽に何も入れない状態で, 約  $-0.095$  MPaG まで減圧することができる. 真空槽に備え付けの 2 つのバルブを手で開け閉めすることにより, 圧力を調整する.

放射温度計は, 液体に触れることなく瞬時に温度を知ることができる反面, 湯気の影響を受けることがあり数値の安定性がやや劣る. 棒状温度計は, 液体の温度を変えてしまう可能性があるが, 長時間の測定に向いている. 実験で使用した温度領域では, 両者が示す温度は許容誤差の範囲で一致していたので較正は行わない. 状況に応じて 2 種の温度計を使い分ける.

本レポートで用いた温度と圧力の単位について, 付録 B にその定義と換算式をまとめた.

\*<sup>4</sup>Multi Pixel Photon Counter の略.

\*<sup>5</sup>Side Muon Range Detector の略.



図 3.1: 使用した真空槽と真空ポンプ.

## 第4章 実験

過熱液体を得るには、通常の液相にある液体を加熱又は減圧すればよい(付録 A.7 を参照)。そこに荷電粒子が通過して泡が発生すれば、泡箱として機能したと言える。本研究では、ビーカーに入れた液体を湯せんで温めた後、真空槽に入れて減圧する方法で過熱状態を作り、放射線に対して感度を持つかを実験で確かめる。

### 4.0 減圧速度の定義

減圧速度を揃えるため、図 4.1 の速度に従って減圧することを「速さ S の減圧」「速さ F の減圧」と呼ぶことにする。以降の実験では、これらの減圧速度が基準となる。減圧速度を指定したとき、ある時点での圧力は同時に経過時間も意味することになる。

これらは実験の過程で慣習的に成立したものであり、数値に深い意味は無いが、それぞれには異なる狙いがある。速さ S は、液体に変化が見られる  $-0.080$  MPaG 以降の減圧を緩やかにすることで、真空槽内部の気流による影響を抑えるとともに、観測時間の管理を行いやすくしている。一方で速さ F は、真空ポンプに過度の負担を掛けない程度に、短時間でより低圧に到達することを目的としている。

### 4.1 実験 1: 脱泡の効果

#### 予備実験

50 mL ビーカーに水道水又は蒸留水 30 mL を入れ、湯せんで  $65^{\circ}\text{C}$  に加熱した。それを速さ S で減圧したところ、以下の事が分かった。

- 蛇口から汲んだ水道水、もしくはタンクから汲んだ蒸留水るとき、 $-0.076$  MPaG $\sim$  $-0.084$  MPaG で必ず泡が大量に発生し、静かに沸騰を始めた。
- 上記で沸騰した水を再加熱・減圧することを繰り返すと、次第に泡の量が減少していき、 $-0.094$  MPaG まで沸騰しない事例も見られるようになった。

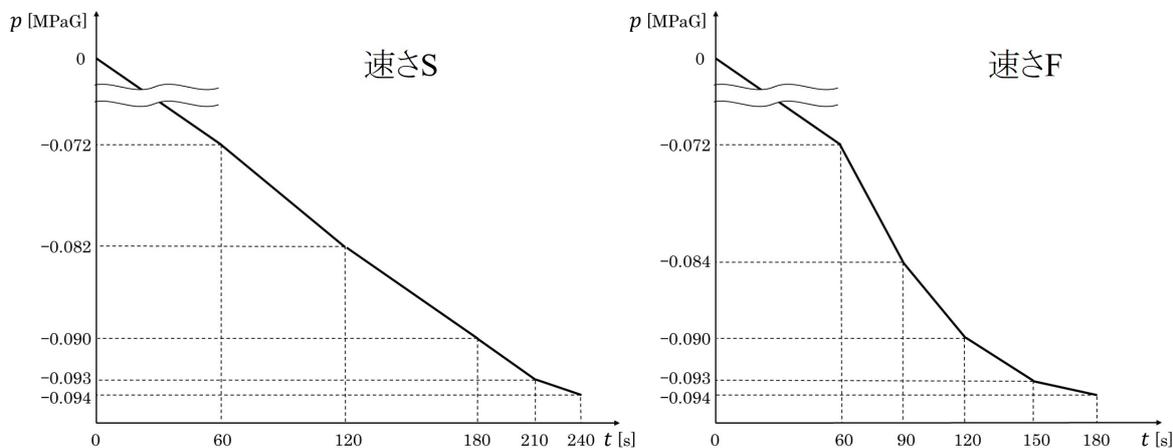


図 4.1: 2種類の減圧速度。経過時間  $t$  と真空槽内の圧力  $p$  は 1 対 1 で対応する。

## 目的・仮説

泡箱は過熱液体の不安定性を利用するものなので、過熱状態を作ることが先決の課題である。

予備実験の結果から、水中に元々含まれている空気が、減圧時の沸騰の原因だと思われる。従って、十分に沸騰させて空気を抜いた水であれば、途中で沸騰することなく過熱状態にできるのではないかと予想した。

ここでは、用意した液体を常圧で温めてから真空槽で減圧したときに、沸騰が始まるかを調べる。この際、真空槽に外から物を入れることはできないので、磁石で遠隔操作する。このように液体を人為的に刺激することは、沸騰を促進させる効果だけでなく、実験の条件を揃える意味もある。

## 手順

水中の空気を抜く、つまり脱泡する手順を、以下のように定める。これは考案当初から改良を重ねたものである。脱泡中の様子を、図 4.2 に示す。

### 脱泡の手順

- (i) 100 mL ビーカーに水 80 mL を入れ、湯せんで 65 °C に加熱する。
- (ii) ビーカーに磁石 1 個を加える。
- (iii) 養生テープでビーカーに蓋をして、ボールペン先で約 10 個の穴を開ける。
- (iv) 真空槽に入れ、速さ F で減圧する。
- (v)  $-0.080$  MPaG 付近から、自然に泡が生じて沸騰し始める。
- (vi)  $-0.086$  MPaG で沸騰が断続的になるので、真空槽の底に磁石を手で当てて、ビーカー内の磁石を動かすことで沸騰を促す。水が一部溢れ出ても構わない。
- (vii) 沸騰しなくなるまで磁石を動かす。その頃圧力は  $-0.092$  MPaG 程度になっている。
- (viii) 大気圧に戻す。ビーカーには約 40 mL の脱泡した水が残っている。

脱泡の手順について補足する。(i) で 100 mL ビーカーを選んだのは、使用した真空槽に入る最大のサイズだったからである。65 °C は実験のしやすさから決めた温度であって、60 °C や 70 °C ではいけないという事ではない。(iii) の蓋は、水が溢れ出るのを抑制するために付ける。(vi) において、磁力が弱い場合は手に持つ磁石を 3 個程重ねるとよい。

上記の手順で水道水又は蒸留水を脱泡し、50 mL ビーカーに 30 mL を移した。これを湯せんで 65 °C に加熱し、速さ S あるいは速さ F で減圧した。泡と沸騰の有無を観察した。

## 結果

$-0.090$  MPaG 以下で沸騰しなかったものを「成功」、 $-0.090$  MPaG に達する前に沸騰が始まったものを「失敗」と表す。水は毎回替える、すなわち脱泡直後の 1 度目の減圧のみを対象としてカウントする。結果を表 4.1 に示す<sup>\*6</sup>。

「成功」と称したものはすべて、減圧中に泡は発生しなかった。そして、 $-0.090$  MPaG 以降に沸騰が始まる事例は無かった。一方で「失敗」は  $-0.080$  MPaG 前後で沸騰が始まった。

<sup>\*6</sup>表 4.1 の結果は実験 1 として行ったものだけでなく、後の実験で過熱の確認として行ったものを含む。それでも条件は「手順」で述べたものとすべて一致している。



図 4.2: 脱泡中の様子. 磁石 (黒色の物体) を真空槽越しに動かす.

表 4.1: 脱泡水道水・蒸留水の  $-0.090$  MPaG 以下への減圧.

	成功	失敗	計
水道水	35	1	36
蒸留水	56	3	59

## 考察

脱泡の作業を行うことによって、かなりの高確率で  $-0.090$  MPaG 以下まで沸騰せずに減圧できることが分かった。こうした低圧では、実は過熱状態が実現している。これについては、実験 2～実験 4 で定量的に検討する。また、減圧時のビーカーは脱泡時と同じでなくても、安定性に影響を及ぼさないことが分かっている。上記の結果も、脱泡した水を別のビーカーに移し替えている。

「失敗」の事例の原因は明らかではない。脱泡時の圧力と同じくらいで沸騰が始まったことから、脱泡が不十分だったか、再加熱時に空気が混入したおそれがある。

## 4.2 実験 2: 常圧における温度変化 ( $65$ °C)

### 目的

適切な実験のためには、減圧している最中の液体の温度が分かるとよい。しかし、減圧中の真空槽で直接温度を測ることはできない\*7。そこで本実験では、時間経過を元に温度を推定する方法を採用する。そのための準備として、まずは常圧 (真空槽の外) で液体がどのように温度変化するかを調べる。

### 手順

50 mL ビーカーに水道水 30 mL を入れ、湯せんで加熱した。加熱時から棒状温度計を差しておき、 $68$  °C で取り出して、速やかに周りの水滴を拭き取り、プラスチック板の上に静置した。 $65.0$  °C で時間測定を開始し、一定時間ごとに温度計の読みを記録した。測定は 3 度行った。

\*7放射温度計では、真空槽外壁の温度を表示してしまう。真空槽の高さ 10 cm 以内の小型温度計は入手できなかった。

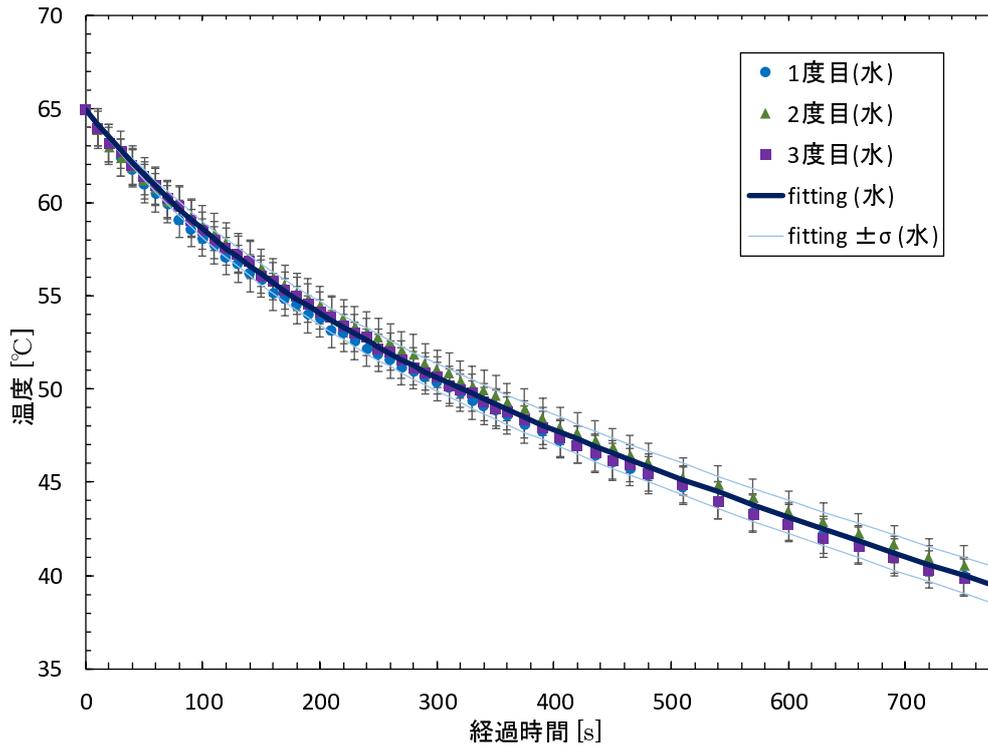


図 4.3: 水道水の温度変化 (常圧). 薄い実線は, フィッティング結果の標準誤差 ( $\pm\sigma$ ) を表す.

## 結果

測定した温度の時間変化を表 C.1 に, グラフを図 4.3 に示す.

## 考察

温度減少は, 周囲の空気への熱の拡散と蒸発熱によるものと考えられる. 熱が奪われるのは水の表面だけからだが, 対流によって液体の場所によらず水温は均一と仮定して取り扱う.

測定した水温は, 測定開始直後は指数関数的に, 次第に直線的に減少している. モデルの詳細はさておき, 図 4.3 のグラフは

$$T(\text{常圧}) [^\circ\text{C}] = a(e^{-b \cdot t [\text{s}]} - 1) + 65 - c \cdot t [\text{s}] \quad (1)$$

でよく再現できる. データをフィッティングすると, 次の値を得た:

$$a = 10.47 \pm 0.46, \quad b = 0.00558 \pm 0.00028, \quad c = 0.0196 \pm 0.0006. \quad (2)$$

温度のデータは 13 分後までであるが, 過熱実験では 4 分までしか用いない. 3 度の測定のずれは, わずかな水量の差や室温変化が原因に挙げられるが, 以降の解析で問題になるほどのものではない.

## 4.3 実験 3: 減圧中の水温の推定

### 目的

付録 A.1 の理論によると, 実験装置は条件式 (10) を満たしているので, 熱伝導率は圧力に依らない. よって, 真空槽で減圧中の水温は, 実験 1 の常圧での温度変化と類似すると予想される. そこで, 一定の時間だけ減圧した後の水温を測定し, 常圧で置いたものと比較することで, 減圧が温度変化に与える影響を確かめる.

表 4.2: 常圧・減圧条件下の水温の比較.

経過時間 [分:秒]	温度 (常圧) [°C]				温度 (減圧) [°C]			
	1 度目	2 度目	3 度目	平均	1 度目	2 度目	3 度目	平均
1:05	59.3	60.2	61.4	60.3	59.0	58.7	61.5	59.7
2:05	58.0	58.2	59.2	58.5	55.3	54.4	56.6	55.4
3:05	53.6	54.6	56.2	54.8	49.0	51.5	51.9	50.8
4:05	53.5	54.1	52.9	53.5	43.4	45.0	44.2	44.2

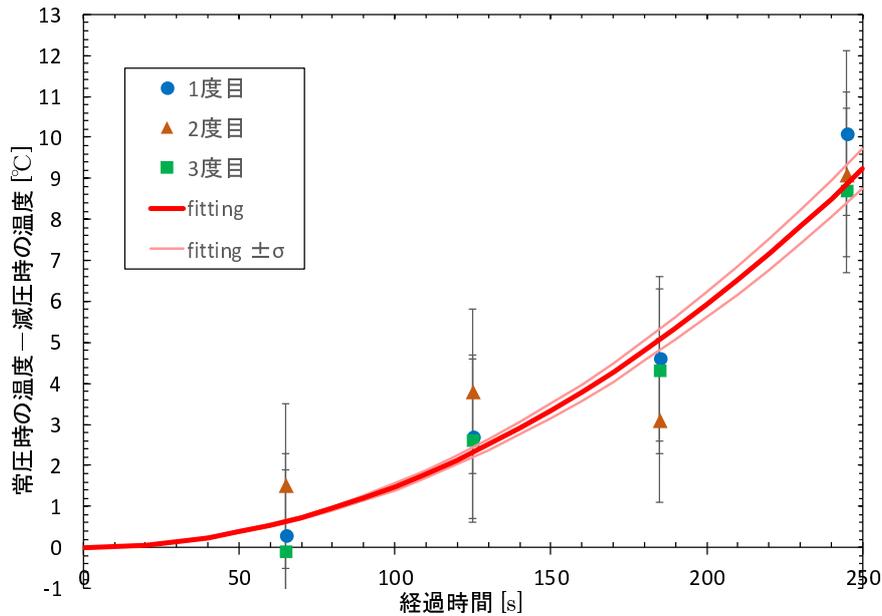


図 4.4: 常圧時と減圧時の水温の差. 薄い実線は, フィッティング結果の標準誤差 ( $\pm\sigma$ ) を表す.

## 手順

2つの 50 mL ビーカーに脱泡水道水 30 mL をそれぞれ入れて, 同時に湯せんで 65.0 °C に加熱した. 温度は放射温度計で測定した. 片方はプラスチック板の上に置き, 常圧で静置した. もう片方は真空槽に入れ, 速さ S で減圧した. 一定時間が経過したら直ちに常圧に戻し, 減圧したビーカー, 常圧のビーカーの順に温度を測定した. 測定は 3 度行った.

## 結果

測定した温度を, 表 4.2 に示す (常圧に戻すための時間として, 5 秒を加算した). また, 4 分後は加熱直後と比べて, 常圧のものは約 0.5 mL, 減圧したものは約 1.0 mL 水量が減少していた.

## 考察

常圧・減圧条件について比較すると, 常圧の水よりも減圧した水の方が, 各時刻で温度が低くなっていることが分かる. これは, 減圧条件下の方が蒸発熱が多く奪われたために, 温度がより低下したと予想される. (常圧時の温度)-(減圧時の温度) をグラフに表すと, 図 4.4 のようになる.

2つのビーカーの加熱温度・水量のわずかな差が原因で, 温度にばらつきが出たと思われる. ここでもモデルはさておき, 図 4.4 のグラフは 2 次関数でよく再現できる. データをフィッティングすると, 次の値を

表 4.3: 実験 2 から予想される水温とその修正.

経過時間 [分:秒]	推定温度 (常圧)〈式 (1)〉 [°C]	推定温度 (減圧)〈式 (5)〉 [°C]
1:05	60.54	59.92
2:05	57.30	54.98
3:05	54.64	49.57
4:05	52.40	43.52

得た.

$$T(\text{常圧}) [^\circ\text{C}] - T(\text{減圧}) [^\circ\text{C}] = d \cdot (t [\text{s}])^2. \quad (3)$$

$$d = (1.48 \pm 0.08) \times 10^{-4}. \quad (4)$$

実験 2 で求めた式 (1) から予想される常圧の液体の温度を, 以下の表 4.3 に示す. この値は, 表 4.2 に示した常圧条件の温度と矛盾していない. 減圧条件における水温の表式は, 蒸発熱による温度の減少を式 (3) で取り入れることで, 現象論的に得られる:

$$T(\text{減圧}) [^\circ\text{C}] = a(e^{-b \cdot t [\text{s}]} - 1) + 65 - c \cdot t [\text{s}] - d \cdot (t [\text{s}])^2. \quad (5)$$

パラメータ  $a, b, c, d$  には, フィッティングで求めた式 (2), (4) を代入する. この式は測定値を近似したものであるから, 常圧の温度 ( $d = 0$  とおく) は 13 分後まで, 減圧の温度は 4 分後までしか適用できないことに注意する. 各時刻で計算すると, 表 4.3 の 3 列目の値となった. これを表 4.2 の 9 列目と比較すると, 誤差の範囲で近い値となっている.

式 (3) が蒸発熱の補正として妥当か検討する. 実験で求めた水量の減少量によると, 減圧条件では 4 分間で 0.5 mL の水が, 常圧条件よりも余分に蒸発したことになる. 理論的に予想される蒸発熱による温度減少を計算すると, 次のようになる:

$$\Delta T [^\circ\text{C}] \simeq \frac{0.5 [\text{mL}]}{\rho M} \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m \cdot \frac{\rho}{30 [\text{mL}] \cdot C} \approx 9.38.$$

ただし, 水の分子量  $M = 18 \text{ g/mol}$ , 蒸発エンタルピー変化  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 42 \text{ kJ/mol}$ , 比熱  $C = 4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$  とした<sup>[32]</sup>. この値は, 実験値や式 (3) が与える, 4 分経過後の常圧と減圧の温度差とほぼ一致している. よって, 減圧条件下では常圧よりも多くの水が蒸発するため, 水温がより低下していると結論付けられる.

## 4.4 実験 4: 過熱状態の確認

### 目的

実験 1 では, 脱泡した水は  $-0.090 \text{ MPaG}$  以下の低圧にしても沸騰せずに液相を保つことを指摘した. 実験 3 で求めた式 (5) を用いると, 各時刻における温度と圧力の値が得られる. これが水の相図で気相にあるべき点ならば, 過熱状態が実現していると言える (付録 A.4 を参照).

また, 過熱状態の特徴として, 棒でつつく, 粉を入れるといった刺激を加えると, 爆発的に沸騰が始まることが知られている. ここでは, 減圧した水に磁石を落とすときの応答を実際に観測することによって, 理論面に加えて実験面からも, 過熱状態にあるか確認を試みる.

### 手順

液体には水道水と蒸留水を使用した. 50 mL ビーカーに脱泡した水 30 mL を入れて, 湯せんで  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱した. 温度は放射温度計で測定した. 真空槽に入れ, ビーカーの真上に図 4.5 のように磁石をセットし, 速さ  $S$  で減圧した. 一定時間が経過したところで, 真空槽の外の磁石を取り除くことにより, 水中に磁石を投下した<sup>\*8</sup>. 測定は  $0.001 \text{ MPaG}$  ごとに行った. 水は注ぎ足さずに毎回交換した.

<sup>\*8</sup>投下する物体として磁石を採用したのは, 真空槽の外から操作するためであり, その磁力は過熱状態の確認とは無関係である.

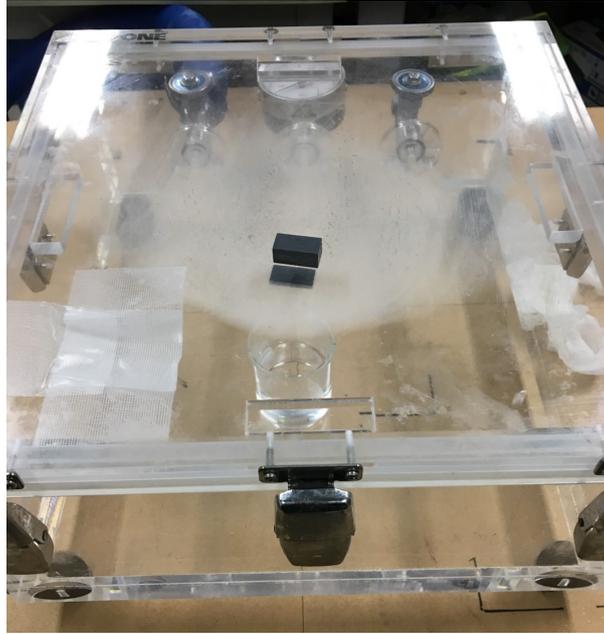


図 4.5: ビーカーの真上に磁石をセットした状態. 蓋の上の磁石を取り除くと, 内側の磁石が離れてビーカーに投下される.

表 4.4: 沸騰の激しさの評価基準.

評価	液体の反応
A	沸騰せず, 泡の発生が見られない.
B	磁石の表面で泡が発生するが, すぐに収まる.
C	泡が液体全体で一時的に発生し, 水滴が飛び散る.
D	勢いを持った泡が一時的に発生し, 一部の液体が溢れ出る.
E	多量の液体が飛び出し, 投下後も沸騰が継続する.
F	真空槽全面に爆発的に液体が飛び出し, 激しい沸騰が継続する.

## 結果

磁石投下によって沸騰するものがあつた. 沸騰の激しさを, 表 4.4 に従つて 6 段階で評価する. 参考として, 65 °C の水を減圧せずに同じ方法で磁石を落とすと, 評価は A であつた. 経過時間, 圧力と沸騰の激しさの結果を, 表 4.5 に示す. 表 4.5 には, 理論値として式 (5) によつて推定した温度と, その温度における飽和蒸気圧の文献値<sup>[32]</sup> も合わせて示す\*9.

## 考察

過熱状態の特徴である刺激に対する爆発的な反応を, 実際に確認できた. また, 水道水と蒸留水で有意な差は見られなかつた. 水道水に含まれる不純物が微量であることに加え, 脱泡の過程で気体の混入物が取り除かれたからだと考えられる.

目視の結果だけで過熱だと決めるのは少々主観的なので, 理論面と組み合わせて考察する. 液体の圧力がその時点での飽和蒸気圧よりも低ければ, 理論的にも過熱状態と認定される. 表 4.5 によると, 2:52,  $-0.089$  MPa 以降で液体の圧力が飽和蒸気圧の推定値を下回っており, 過熱状態が実現していると言える. 沸騰の激しさに対応させると, 評価 E, F が過熱に該当していることになる. 両者には磁石投下後に沸騰が継続するという共通点があり, これが過熱を特徴づける性質である可能性がある.

\*9 飽和蒸気圧の文献値は 2 K ごとに掲載されているので, 端数部分については近接する 2 点を直線で補つた.

表 4.5: 水道水・蒸留水の磁石投下に対する反応.

圧力 [MPaG]	圧力 [kPa]	経過時間 [分:秒]	水道水	蒸留水	推定温度 [°C]	飽和蒸気圧 [kPa]
-0.084	17.3	2:15	A	A	54.12	15.123
-0.085	16.3	2:23	A	A	53.42	14.619
-0.086	15.3	2:30	B	B	52.80	14.175
-0.087	14.3	2:37	C	C	52.17	13.757
-0.088	13.3	2:45	D	D	51.44	13.273
-0.089	12.3	2:52	E	D	50.80	12.852
-0.090	11.3	3:00	E	E	50.05	12.395
-0.091	10.3	3:10	E	F	49.10	11.816
-0.092	9.3	3:20	F	F	48.13	11.262

以降の実験では、65 °C を開始温度とする速さ S の減圧のとき、経過時間 2:52、圧力 -0.089 MPa を基準に、過熱状態と判定する。

ところで、放射線源を当てていなくとも、高エネルギーの宇宙線  $\mu$  粒子が水中を通過しているはずである。安定した過熱状態を保持しているということは、今の実験条件では宇宙線  $\mu$  粒子に対して感度を持たないことを意味している。

## 4.5 実験 5: 異物を入れた過熱状態の性質

### 目的

ここでは実験 7 の準備として、液体中に (マクロな意味での) 異物が入っていても安定な過熱状態を作ることができるか調べる。

### 手順

異物には以下の 2 種を用意した。

- 銅線 (直径 1 mm, 長さ 30 mm)
- M8 六角ボルト (図 4.6 参照)

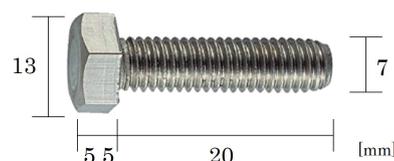


図 4.6: 使用したボルトの寸法.

異物を入れるタイミングは、(a) 脱泡前に入れる、(b) 脱泡後に入れる の 2 通りを試した。

- 実験 1 の手順において、磁石と同時に異物を入れて、水道水を脱泡した。50 mL ビーカーに水 30 mL と異物を移し、湯せんで 65 °C に加熱し、速さ S で減圧した。
- 実験 1 と同じ方法で水道水を脱泡した。50 mL ビーカーに水 30 mL を移し、異物を入れてから湯せんで 65 °C に加熱し、速さ S で減圧した。

実験は (a) は 5 度ずつ、(b) は 3 度ずつ行った。温度は放射温度計で測定した。水は毎回交換して脱泡からやり直し、異物は水分を拭き取ってから使用した。

表 4.6: 異物を入れた水道水の減圧.

回数	(a) 脱泡前		(b) 脱泡後	
	銅線	ボルト	銅線	ボルト
1 度目	安定	安定	-0.081 MPaG 沸騰	-0.080 MPaG 沸騰
2 度目	安定	安定	-0.083 MPaG 沸騰	-0.079 MPaG 沸騰
3 度目	安定	安定	-0.082 MPaG 沸騰	-0.079 MPaG 沸騰
4 度目	安定	安定	-	-
5 度目	安定	安定	-	-

(- は測定せず)

## 結果

異物を入れて減圧した結果を, 表 4.6 に示す. 「安定」とは 4 分間沸騰せず泡も発生しなかったことを意味する.

## 考察

ボルトのように凹凸をもつ複雑な形状であっても, 脱泡の手順を経ることによって, 異物を入れたまま安定な過熱状態を作ることができる. しかし脱泡後に異物を入れると, 途中で沸騰が起きて過熱にならないことが分かった.

(a) でビーカーを移し替える際に, 異物は常に水中にあるわけでは無かったが, 沸騰は起きなかった. すると (b) の沸騰の原因は, 異物の投入時に空気が混入したのではなく, 異物の表面に実験前から付着していた空気だと思われる. この結果から, 脱泡の有効性が改めて明らかになった.

## 4.6 実験 6: 霧箱の実験

### 目的

トリタン棒に含まれる  $^{232}\text{Th}$  は,  $\alpha$  線 (半減期  $1.45 \times 10^{10}$  年, エネルギー 4.02 MeV (77%), 3.96 MeV (23%) [33]) を放出する. 実験 7 では,  $\alpha$  線源としてトリタン棒を使用する. その前段階として, トリタン棒から本当に  $\alpha$  線が出ているかを調べておく.

$\alpha$  線は紙 1 枚でも遮蔽されるほど飛程が短いので,  $\beta$  線源,  $\gamma$  線源とは違い, 特別な検出器 (雲母窓 GM 計数管, ZnS シンチレーター) が必要となる. しかし, 霧箱は  $\alpha$  線の検出に用いることができ, しかも拡散型霧箱は比較的容易に自作できる (霧箱については 2.2 節参照). 以上の理由から, 拡散型霧箱を作製してトリタン棒を観察する.

### 手順

霧箱の作製方法は, 文献 [34] を参考にした.

黒色の植毛紙を 300 mL ビーカーの底と側面 (1 周) のサイズに切り取り, ビーカーの中に入れた. 紙全体に無水エタノール (健栄製薬株式会社) を吹き掛けた. 5 cm に切断したトリタン棒をビーカー内に立てて, 上面をラップで覆い輪ゴムで密封した. 発泡トレイに液体窒素を入れ, ビーカーの底をアルミホイル越しに冷却した.

作製した霧箱を, 図 4.7 に示す. ラップの上からライトを照らし, 覗き込む形で観察・撮影した.

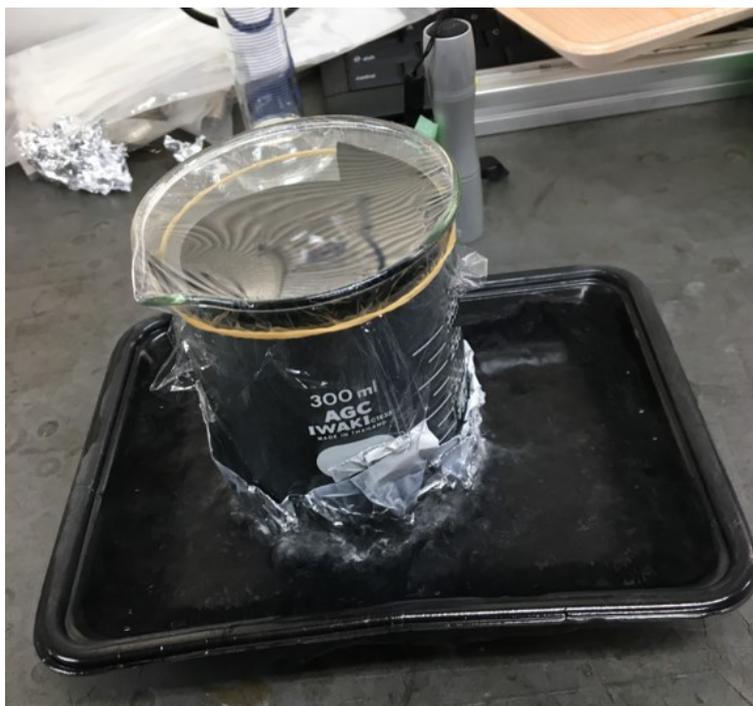


図 4.7: 自作した霧箱の外見.

## 結果

冷却を始めると底部に霧が溜まっていき、約 4 分後に軌跡が見え始めた。図 4.8 のように、トリタン棒を始点としてあらゆる向きに軌跡が飛び出す様子が確認できた。頻度は棒 1 cm 当たり毎秒 1 本程度、軌跡の長さは約 1 cm であった。これは  $\alpha$  線と考えられる。なお、軌跡が曲がっているのは、ビーカー内の気流のためである。

また、トリタン棒から離れた場所で、図 4.9 のように、ビーカーを通り抜ける直線状の軌跡が撮影された。これは宇宙線  $\mu$  粒子と考えられる。

また、ビーカーの外から  $\gamma$  線の  $^{60}\text{Co}$  線源 (半減期 5.271 年, エネルギー 1.1732 MeV, 1.3325 MeV [33]) を近づけた。Compton 散乱後の電子あるいはイオンが観測できることを期待した [35] が、軌跡は確認できなかった。

## 考察

霧箱で軌跡が観測できたので、トリタン棒から  $\alpha$  線が放出されていると結論付けられる。また、宇宙線の存在も実験で確かめられた。しかしながら、霧箱が感度を持つ過飽和領域が限られているので、 $\alpha$  線が出る場所の分布までは調べられなかった。

Compton 散乱に関して、電子の軌跡は  $\alpha$  粒子に比べてエネルギー損失が小さいため、霧箱では見るのが難しいと言われている。容器の大きさやエタノールの量などを調整して、霧箱の感度を上げれば、 $\beta$  線も観測できると思われる。ただ、霧箱の製作は主目的ではないので、これ以上深入りしない。



図 4.8: 霧箱で観測したトリタン棒からの  $\alpha$  線.



図 4.9: 霧箱で観測した宇宙線  $\mu$  粒子.

## 4.7 実験7: $\alpha$ 線との反応

### 目的・仮説

実験4で作成した過熱状態は、宇宙線 $\mu$ 粒子に対して感度を持たないと指摘した。しかし、電離作用が大きい $\alpha$ 線には反応する可能性がある。 $\alpha$ 線は透過能力が小さいので、ビーカー越しに照射しても意味が無い。水中でも使える $\alpha$ 線源としてトリタン棒を用いて、過熱状態が $\alpha$ 線に対して感度を持つかを調べる。

### 手順

実験には3種のトリタン棒を使用した。以下のように呼ぶことにする。これらは元々1本だった棒を切断したものである。

- トリタン棒1番 …… 長さ3.0 cm, 直径2.0 mm
- トリタン棒2番 …… 長さ3.0 cm, 直径2.0 mm
- トリタン棒3番 …… 長さ5.0 cm, 直径2.0 mm

対照実験として、放射線物質を含まないただの銅線も使用した。

- 銅線 …… 長さ3.0 cm, 直径1.0 mm

液体は水道水又は蒸留水を用いた。実験は(a), (b)の2つから成る。

- (a) 実験1の手順において、磁石と同時にトリタン棒(1番又は2番)と銅線を入れ水を脱泡した。50 mL ビーカーに水30 mLとトリタン棒と銅線を移し、湯せんで65°Cに加熱し、速さSで減圧した。2本が前後に平行になるように配置し、液体の様子をスロー撮影した。実験は14度行った。
- (b) 実験1の手順において、磁石と同時にトリタン棒(1番~3番のいずれか1つ)を入れて、水を脱泡した。50 mL ビーカーに水30 mLとトリタン棒を移し、湯せんで65°Cに加熱し、速さSで減圧した。トリタン棒が棒状に写る向きに配置し、液体の様子をスロー撮影した。実験は17度行った。

減圧時の位置関係を図4.10に示す。トリタン棒3番だけは、脱泡時(100 mL ビーカーを使用)には水中に浸っているが、減圧時(50 mL ビーカーを使用)には片方の端が水面から出る。

### 結果

沸騰の激しさの評価(表4.4参照)のうち評価A~Dに該当するものを「沸騰」、評価E, Fに該当するものを「突沸」、4分間沸騰せず泡も発生しなかったことを「安定」と記すことにする。スロー撮影した動画をコマ送りすることによって、泡の発生場所を知ることができる。

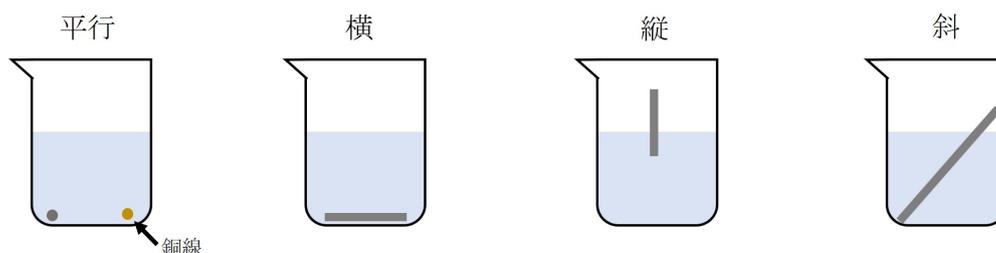


図 4.10: トリタン棒の入れ方。いずれも50 mL ビーカーを使用。

表 4.7: トリタン棒と銅線の同時減圧.

液体	トリタン棒・配置	圧力 [MPaG]	所見	泡の発生場所
水道水	1 番・平行	-0.085	突沸	トリタン棒
水道水	1 番・平行	-0.087	突沸	トリタン棒
水道水	1 番・平行	-0.091	突沸	トリタン棒
水道水	1 番・平行	-0.091	突沸	トリタン棒
水道水	1 番・平行	-0.092	突沸	トリタン棒
蒸留水	1 番・平行	-0.084	沸騰	トリタン棒
蒸留水	1 番・平行	×	安定	×
水道水	2 番・平行	-0.082	沸騰	トリタン棒
水道水	2 番・平行	-0.091	突沸	トリタン棒
水道水	2 番・平行	×	安定	×
水道水	2 番・平行	×	安定	×
水道水	2 番・平行	×	安定	×
蒸留水	2 番・平行	×	安定	×
蒸留水	2 番・平行	×	安定	×



図 4.11: 実験 (a) における突沸の連続写真. トリタン棒から発生した泡が液体全体に広がる様子が確認できる. その間, 銅線に変化は見られない.

実験 (a) について, 使用した液体とトリタン棒, 沸騰したときの圧力, 沸騰の原因となった泡の発生場所の結果を表 4.7 にまとめる. 平行な配置では棒を縦向きに撮影しているため, 棒のどこから泡が発生したかは不明. 撮影した映像の例を, 図 4.11 に示す.

実験 (b) について, 使用した液体とトリタン棒, 沸騰したときの経過時間と圧力, 沸騰の原因となった泡の発生場所<sup>\*10</sup>の結果を表 4.8 にまとめる. 泡の発生場所は, 図 4.12 に従い部位に名称を付ける. トリタン棒の配置方法は, 図 4.10 に示した通り. 撮影した映像の例を, 図 4.13 に示す.

<sup>\*10</sup>動画を撮り損ねた実験については棒の部位 (Q1 など) が不明なため, 目視での記録に基づき, 棒から泡が発生したことだけを書く.

表 4.8: トリタン棒の沸騰場所の特定.

液体	トリタン棒・配置	圧力 [MPaG]	所見	泡の発生場所
水道水	1 番・横	-0.076	沸騰	トリタン棒
水道水	1 番・横	-0.084	沸騰	トリタン棒, Q1
水道水	1 番・横	-0.085	沸騰	トリタン棒
水道水	1 番・横	-0.086	沸騰	トリタン棒
水道水	1 番・横	-0.090	突沸	トリタン棒
水道水	1 番・横	-0.092	突沸	トリタン棒, R1
蒸留水	1 番・横	-0.085	突沸	トリタン棒, Q1
水道水	1 番・縦 (R1 水中)	-0.089	沸騰	トリタン棒, R1
水道水	2 番・横	-0.087	突沸	トリタン棒, Q2
水道水	2 番・横	-0.091	突沸	トリタン棒
蒸留水	2 番・横	-0.092	突沸	トリタン棒, Q2
水道水	2 番・縦 (R2 水中)	-0.081	沸騰	トリタン棒, R2
水道水	2 番・縦 (R2 水中)	×	安定	×
水道水	3 番・斜 (Q3 水中)	-0.086	突沸	トリタン棒, Q3
水道水	3 番・斜 (Q3 水中)	-0.092	突沸	トリタン棒, Q3
水道水	3 番・斜 (R3 水中)	-0.092	突沸	トリタン棒, R3
蒸留水	3 番・斜 (R3 水中)	-0.086	突沸	トリタン棒, S3

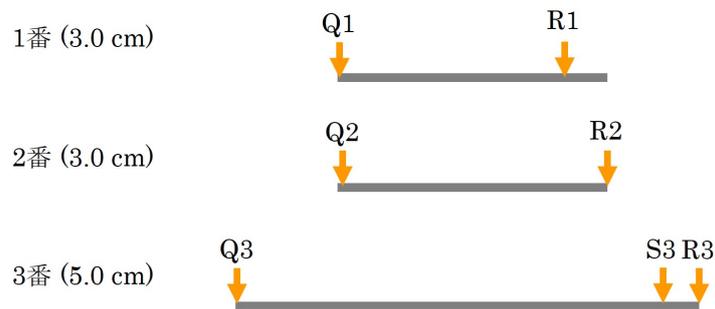


図 4.12: トリタン棒の名称と部位.

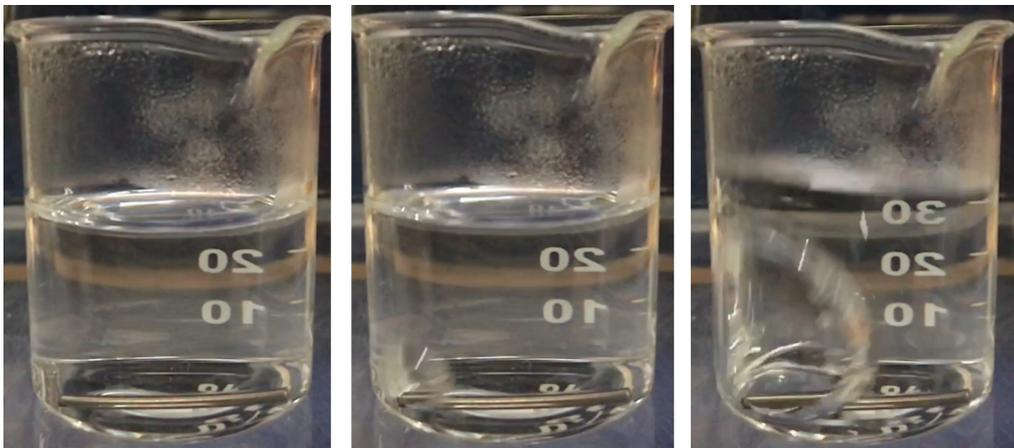


図 4.13: 実験 (b) における突沸の連続写真. この例ではトリタン棒の左端が泡の発生場所だと分かる.

## 考察

使用したトリタン棒から $\alpha$ 線が出ていることは、実験6で確認済みである<sup>\*11</sup>。付録A.9での議論によると、 $\alpha$ 線の単位長さ当たりのエネルギー損失は、宇宙線 $\mu$ 粒子と比べて $\sim 10^3$ 倍と計算される。 $\alpha$ 線と反応した場合には、水中での飛程は数十 $\mu\text{m}$ なので、線状の軌跡ではなく、棒の表面で局所的に泡が発生すると考えられる。

実験1とは対照的に、トリタン棒を入れると自発的に沸騰・突沸が始まった。(a)の結果から、銅線から泡が発生することは無く、沸騰は必ずトリタン棒が起点となっていた。そして(a)、(b)ともに、沸騰が始まる圧力には、 $-0.076\text{ MPaG} \sim -0.092\text{ MPaG}$ とばらつきがあった。その中でも $-0.084\text{ MPaG} \sim -0.092\text{ MPaG}$ に主に分布しており、低圧であるほど激しく突沸する傾向があった。また、(b)の結果によると、沸騰が始まる場所が、トリタン棒ごとに大体決まっていることが窺われる。ただ、1つの場所からしか沸騰しないわけではなく、その場所を水面上に外すと別の場所から沸騰し始める事例も見られた。

(a)では銅線とトリタン棒を同時に入れていたので、物体を入れる行為や宇宙線 $\mu$ 粒子が沸騰の原因ではない。実験5において複雑な形状のボルトであっても、脱泡前から水中に入れば過熱状態が安定して作れたことを思い出すと、トリタン棒の形状が沸騰を引き起こす可能性は低いと思われる。すると、消去法的にトリタン棒が発する $\alpha$ 線が過熱を壊したのではないかと考えられる。磁石を用いて充分に脱泡した3本のトリタン棒すべてが自発的に沸騰したことは、 $\alpha$ 線の影響を裏付けるものである。

しかしながら疑問点も残る。第一に、 $\alpha$ 線のエネルギーは確定しているにも関わらず、沸騰が始まる経過時間・圧力が一定ではない点である。実験6の霧箱による観測では、毎秒約1本の軌跡が観測されていたので、 $\alpha$ 線がそれだけの長時間の間隔を置いて放出されているのではない。第二に、沸騰が始まる場所が決まっている点である。すると、形状的に泡が成長しやすい場所があり、そこを1個か複数の $\alpha$ 粒子が通過したときにだけ沸騰しているのかもしれない。第三に、この実験7は4日間に渡って行われたが、1日だけ沸騰しにくい日(10回中6回が安定)があった点である。つまり、(a)、(b)合わせて31回の実験のうち「安定」は7回との結果だが、そのうち6回が同じ日に記録されたのである。この理由については理解できていない。

以上のように、泡が成長しやすい形状と $\alpha$ 線が複合的に機能した可能性のほか、あるいは熱揺らぎが微細な形状要因によって泡へと成長した可能性も完全に排除できない。 $\alpha$ 線源は飛程の短さゆえに水中で使わざるを得ず<sup>\*12</sup>、他種の放射線源のように外部からオン・オフを切り替えられない点が、実験に制約を与える。 $\alpha$ 線が原因で沸騰が始まったと証明するには、別の $\alpha$ 線源を使うなど、追加実験が求められる。

## 4.8 実験8: 水溶液の過熱

### 目的・仮説

泡箱の特長は何と言っても軌跡が見られる点にある。以降の実験は、宇宙線 $\mu$ 粒子の軌跡を観測することを目標に据え、様々な方法を試みる。

宇宙線 $\mu$ 粒子と反応させるためには、過熱の安定度を下げればよい。付録A.7によると、表面張力 $\gamma$ を小さくすると、温度 $T$ を上げることが有効であると考えられる(式(85)を参照)。

この実験8では温度は変更せず、水に溶質を混ぜて過熱状態を作り、その安定性に変化が出るかを調べることにする。次の実験9, 10において、加熱する温度を高温側に変更する。

溶質には以下の3種を用意した。

- 食塩 (NaCl 試薬, 富田製薬株式会社)

<sup>\*11</sup>霧箱で観測したのは5 cm トリタン棒だけだが、同一の1本を切断したものなので、3 cm トリタン棒も同様に $\alpha$ 線を放出していると考えられる。

<sup>\*12</sup>トリタン棒を水面上に構える実験も行ったが、水蒸気による水滴が多数付着し、適切な方法ではないと判断した。

- 洗濯用液体洗剤 (界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル<sup>\*13</sup>, 直鎖アルキルベンゼン  
スルホン酸塩<sup>\*14</sup>を 21%含む, ライオン株式会社)
- 片栗粉<sup>\*15</sup> (馬鈴薯デンプン 100%, 扇カネ安食品本舗)

食塩は身近で安全な化合物であることから、無機物を代表して採用した。洗剤は界面活性剤 (付録 A.8 を参照) を含んでおり、表面張力を下げる働きがある。片栗粉には保温効果があることが知られているので、水に比べて高温での実験が可能になると考えられる。なお、有機溶媒は真空槽・真空ポンプを破損するおそれがあるため、使用していない。

## 手順

水道水に含まれる不純物の影響ではないことを保証するために、溶媒には蒸留水を使った。溶質には上記の 3 種を用いて、以下の条件で実験を行った。

- 食塩 : 脱泡前の蒸留水 80 mL に 2.0 g を溶かしてから 65 °C に加熱・脱泡し、30 mL を取った。
- 洗剤 : 脱泡後の蒸留水 30 mL に原液を 1 滴<sup>\*16</sup>又は 0.5 mL を加え、その時点で水面に浮いている気泡をスポイトで取り除いてから使用した。
- 片栗粉: 脱泡後の蒸留水 30 mL に 0.24 g<sup>\*17</sup>を加えた。

脱泡の手順は実験 1 に準ずる。50 mL ビーカーに水溶液を条件に従って作成し、湯せんで 65 °C に加熱した。静かに攪拌しながら加熱したので、液体の温度は一様とみなし、放射温度計で測定した。速さ S で減圧し、実験 4 と同様に磁石の投下に対する反応を調べた。水は注ぎ足さずに毎回交換した。また、磁石を投下しなかった場合に、過熱状態が安定に持続するか観察した。

## 結果

磁石投下によって沸騰するものがあつた。沸騰の激しさの評価は、実験 4 の表 4.4 に同じ。やはり 65 °C の水溶液を減圧せずに同じ方法で磁石を落とすと、評価はすべて A であつた。経過時間、圧力と沸騰の激しさの評価を、表 4.9 に示す。比較のため、表 4.5 の水の結果も掲載する。

観察に基づく所見を述べる。洗剤を加えた場合、水だけの場合に比べて多数の泡が積み上がるように発生した。片栗粉を加えた場合、水だけの場合に比べて真空槽の湯気の曇りが少なく、沸騰の勢いの割には飛び出す液体の量が少ない傾向があつた。

上記の水溶液について、磁石を落とさずに最大まで減圧したところ、自発的に沸騰が始まることは無かつた。

ここからは、溶質の量を変えて減圧した結果を報告する。

加える食塩の量を、蒸留水 80 mL につき 15.0 g に増やし、速さ F で最大まで減圧したが、泡は発生せず安定だつた。それ以上の濃度では水面付近に結晶が析出したので、実験対象外とした。

加える洗剤の量を増やすにつれて、スポイトで取り切れなかつた水面 (特にビーカーと接触する円周上) に浮かぶ小さな気泡が、減圧とともに膨張し、それが引き金となつて沸騰が始まる事例が多発した。それでも蒸留水 30 mL につき原液 3.0 mL を加え、速さ F で減圧し、最大まで安定を保つことを確認した。それ以上の濃度では、水面の気泡を原因とする沸騰を防ぐことが困難となり、実験対象外とした。

<sup>\*13</sup>非イオン界面活性剤。

<sup>\*14</sup>陰イオン界面活性剤 (親水基が陰イオン)。

<sup>\*15</sup>水溶性片栗粉は、正確には水溶液ではなくコロイド溶液 (サスペンション) に分類されるが、便宜上ここでは水溶液にまとめた。

<sup>\*16</sup>洗剤の原液 0.5 mL は、ここでの約 20 滴に相当する。

<sup>\*17</sup>質量が中途半端な値なのは、薬さじの 1 杯を基準にしたため。

表 4.9: 水溶液の磁石投下に対する反応.

圧力 [MPaG]	経過時間 [分:秒]	水	食塩	洗剤 1 滴	洗剤 0.5 mL	片栗粉
-0.082	2:00	—	—	A	—	A
-0.083	2:07	—	—	B	A	B
-0.084	2:15	A	—	C	B	B
-0.085	2:23	A	—	D	D	C
-0.086	2:30	B	B	D	D	D
-0.087	2:37	C	C	D	D	D
-0.088	2:45	D	C	E	D	E
-0.089	2:52	D・E	D	F	E	E
-0.090	3:00	E	D	F	F	F
-0.091	3:10	E・F	E	—	—	—
-0.092	3:20	F	E	—	—	—
-0.093	3:30	—	E	—	—	—

(— は測定せず)

加える片栗粉の量を、蒸留水 30 mLにつき 0.72 g に増加させ、速さ F で最大まで減圧した。その結果、水面に小さな気泡が数個発生するも破裂せず、液体全体は最後まで沸騰しなかった。しかし片栗粉の量が増えるにつれて、液体は白く不透明さを増していった。それ以上の濃度では、内部で発生する泡の撮影が不可能となったため、実験対象外とした。

## 考察

水溶液でも安定した過熱状態が実現することが分かった。これはすなわち、現時点の条件ではまだ、宇宙線  $\mu$  粒子を検出する能力が無いということでもある。洗剤と片栗粉については、原則から外れて脱泡後に溶質を加えたが、おそらく少量だったために空気の混入も少なく、過熱状態を作ることができたと思われる。

水溶液の場合は飽和蒸気圧が変化するので、文献値と比較することはできない。しかし実験 4 で述べたように、磁石投下に対する沸騰の激しさを観察し、評価 E, F であることが過熱の判定基準として利用できる。表 4.9 で沸騰の激しさを比較すると、食塩には安定化、洗剤と片栗粉には不安定化させる性質があると言える。

食塩については、蒸気圧降下に伴い沸点が上昇したこと (付録 A.5 参照) と、液体の質量密度が増加して動きにくくなったこと、食塩が負吸着 (付録 A.8 参照) であるために表面張力が増加したことが原因だと考えられる。具体的に式 (59) を用いて計算すると、実効的な質量モル濃度<sup>\*18</sup>は  $b_2 \approx 0.87 \text{ mol/kg}$ 、 $-0.086 \text{ MPaG}$  付近における蒸気圧降下は  $\Delta p \approx 0.0002 \text{ MPa}$  と求められる。すると、沸点上昇による安定化の寄与はあまり重要でないと思われる。

洗剤については、界面活性剤の作用で表面張力が減少したため、過熱状態が不安定化したと考えられる。ここで、1 滴と 0.5 mL で沸騰の激しさはあまり変化していない (むしろ安定化の傾向にある) 点に注目する。界面活性剤にはごく少量でも表面張力を大きく減少させるが、臨界ミセル濃度 (CMC) を超えて濃度を大きくしても表面張力は変わらない、という特徴がある (図 A.9 参照)。すると、1 滴で既に CMC に到達していた可能性がある。

片栗粉については、その保温効果 (次の実験 9 で実際に確かめる) のおかげで水よりも高温に保たれていたために、過熱状態が不安定化したと考えられる。蒸気圧の理論で粘性を考慮に入れていないので、理論値との比較は行っていない。飛び出す液体の量が減ったのは、粘性により液体が動きにくくなったことと、比

<sup>\*18</sup>溶質の質量モル濃度  $b_2$  について、食塩は水中で  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  に電離するので、 $\text{NaCl}$  の濃度の 2 倍を計算に用いる。

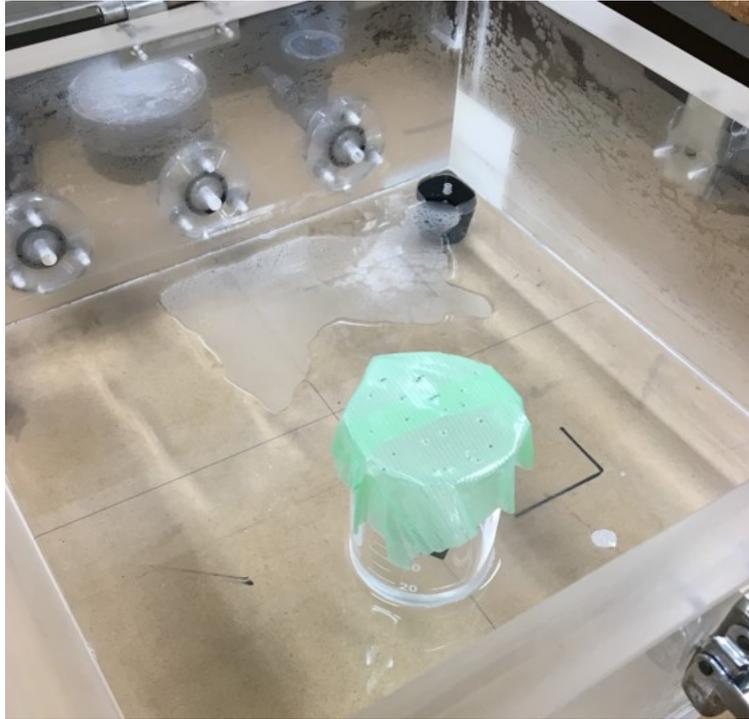


図 4.14: 洗剤を加えた後に脱泡した様子. 多量の液体がビーカーから溢れ出た.

重が大きくなったことが理由として挙げられる.

最後に, 溶質を入れるタイミングについて説明を付け加える.

まず, 食塩を脱泡前に入れるのは, そうでなければ過熱状態が作れないからである. 実験 1 のように通常通り脱泡した水道水又は蒸留水 30 mL を作成し, 過熱状態にあることを一度確認した. これに食塩 1.0 g を加え, 65 °C に加熱してから減圧すると, 3 回中 3 回とも, 水道水を初めて脱泡するときのように  $-0.080$  MPaG 前後で沸騰が始まった. これは食塩を入れると同時に, 結晶の周りか結晶中に含まれる空気が混入したためだと考えられる.

それに対し, 洗剤と片栗粉を脱泡後に入れるのは, 脱泡すると使い物にならないからである. 界面活性剤は泡を作りやすくするため, 脱泡時に泡が積み重なって溢れ出てしまい, 図 4.14 のようにビーカーには液体がほとんど残らない. 片栗粉はその粘性のために一度発生した気泡が消えずに保持される性質がある. 脱泡前の蒸留水に片栗粉を加えて 65 °C に加熱すると, 図 4.15 のように細かい泡が見られる. 脱泡の作業で完全に泡を取り除くことができず, 脱泡後の溶液を再加熱して減圧すると, 水面に泡が発生してしまう. どちらの場合も脱泡後に加えれば, NaCl より少量なので泡の無い過熱液体が得られる.

#### 補足: 片栗粉の保温効果

片栗粉は 55 °C ~ 66 °C で糊化する性質がある<sup>[36]</sup> ので, 片栗粉を水に溶かして加熱すると, 高い粘性を持つ液体になる.

熱の拡散は液体の表面 (水面とビーカーと接する面) で行われる. 純粋な水では, 温かい部分は上へ, 冷たい部分は下へと移動することで対流が生まれる. その結果, 温度は場所によらず大体一様となるので, 液体全体で水温が減少していく. 実験 3 でも減圧中に, 水が対流している様子が観察できた. これは, 水面付近の水は蒸発熱を奪われて, 液体内部よりも低温になっているためだと考えられる.

それに対し, 片栗粉の水溶液は粘性が高いため, 液体の移動が妨げられて対流が起きにくい. 従って, 表面付近の液体だけが外部と熱を交換することになり, 表面は冷めても液体内部は温かいまま保持される<sup>[37]</sup>.



図 4.15: 脱泡前の蒸留水に片栗粉を加えて加熱した様子. 白く見えるのが細かい泡で, 沸騰の原因となる.

## 4.9 実験 9: 常圧における温度変化 (85 °C)

### 目的

次の実験 10 では, 従来よりも高温に過熱してから減圧を行う. その準備として, 実験 2 と同様に温度変化を測定し, 過熱状態となる圧力の目安を導出しておく.

溶質が少量ならば, 水溶液の温度変化は純粋な水のみの場合とさほど変化しないだろう. それに対し, 保温効果が指摘される片栗粉の溶液は, 水の温度変化とは差異があると予想される. 従って, ここでの温度測定は水のみと片栗粉入りの 2 つを対象とする.

### 手順

実験 2 と同様に, 高温側についても温度変化を測定した. 50 mL ビーカーに水道水 30 mL 又は蒸留水 30 mL と片栗粉 0.24 g を入れ, 湯せんで加熱した. 加熱時から棒状温度計を差しておき, 86 °C で取り出して, 速やかに周りの水滴を拭き取り, プラスチック板の上に静置した. 85 °C<sup>\*19</sup>で時間測定を開始し, 一定時間ごとに温度計の読みを記録した. 測定は水道水と片栗粉を別々に, 3 度ずつ行った.

### 結果

測定した温度の時間変化を, 水道水については表 C.2 に, 片栗粉を加えた蒸留水については表 C.3 に示す. これらをグラフにすると, 図 4.16 となる.

### 考察

常圧下の温度変化について, 測定開始直後は指数関数的に減少し, 次第に直線的な減少へと変化している. これは 65 °C を開始温度とした実験 2 と同様の傾向である. 式 (1) と類似の式でフィッティングすると, 次

<sup>\*19</sup>85 °C に設定したのは, 湯せんで手早く加熱できる上限の温度であったため. それ以上では 1 °C の上昇につき何分も追加で湯せんしなければならなかった.

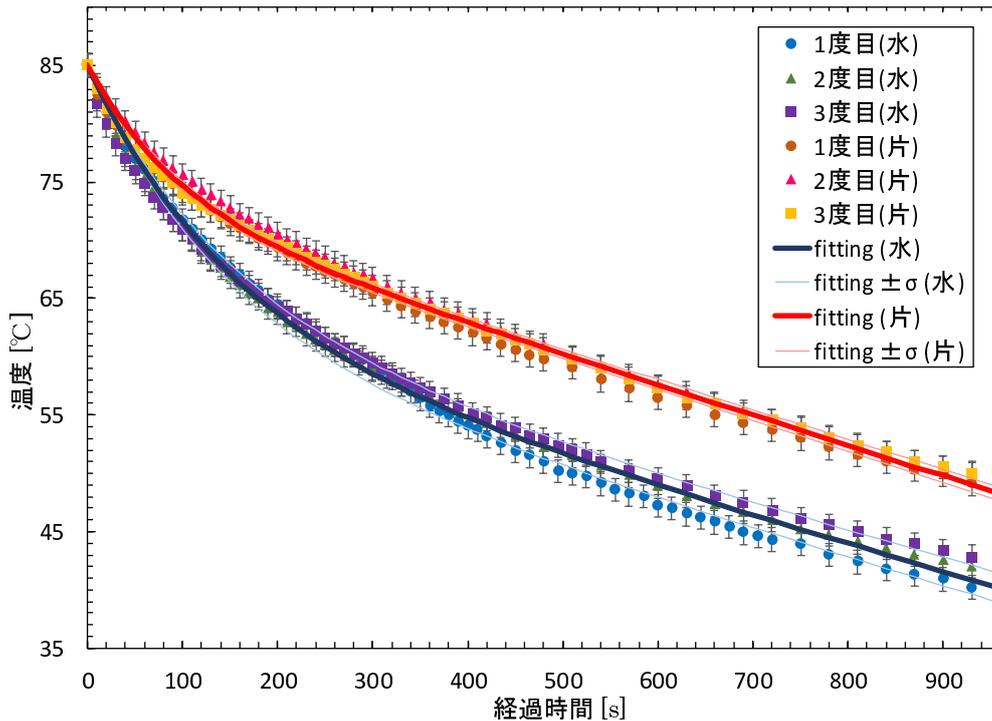


図 4.16: 水道水・片栗粉溶液の温度変化 (常圧, 高温). 薄い実線は, フィッティング結果の標準誤差 ( $\pm\sigma$ ) を表す.

の値を得た.

$$T(\text{常圧}) [^\circ\text{C}] = a'(e^{-b' \cdot t[\text{s}]} - 1) + 85 - c' \cdot t[\text{s}]. \quad (6)$$

$$\text{水道水のみ: } a' = 22.14 \pm 0.54, \quad b' = 0.00690 \pm 0.00026, \quad c' = 0.0237 \pm 0.0007. \quad (7)$$

$$\text{片栗粉入り: } a' = 11.80 \pm 0.22, \quad b' = 0.00106 \pm 0.00043, \quad c' = 0.0260 \pm 0.0004. \quad (8)$$

温度のデータは 16 分後までであるが, 過熱実験では 4 分までしか用いない.

今回は水道水で測定したが, 不純物のごく微量であるため, 蒸留水でもほとんど同じ結果になると思われる. そして, 水のみ比べて片栗粉を溶かした方が, 明らかに温度が高い. 式 (6)~式 (8) によると, 1 分後には  $1.8^\circ\text{C}$ , 2 分後には  $3.7^\circ\text{C}$ , 3 分後には  $5.3^\circ\text{C}$ , 4 分後には  $6.5^\circ\text{C}$  の差が現れる. こうして片栗粉が保温効果を持つことが実証された.

減圧中の水温をより正確に知るためには, 実験 3 のように蒸発熱を考慮する必要があるが, ここでは省略する. その理由は, 今後重要となる片栗粉入りの水が, 4.8 節で述べたように対流が起きにくいために蒸発が抑制されるからである. 実際に, 減圧中の真空槽の蓋の曇り方が, 水のみの場合と比べて明らかに小さいことが確認された.

次の実験 10 では, 減圧開始温度を  $80^\circ\text{C}$  に設定する<sup>\*20</sup>. 開始温度が  $5^\circ\text{C}$  異なる上に蒸発熱を考慮していないため参考程度ではあるが, 過熱の境界を求めておく. 温度は式 (6) で  $80^\circ\text{C}$  となる時刻を基準に計算し, 圧力は速さ F の減圧とする. 実験 4 の表 4.5 のときと同様にして飽和蒸気圧を求めると, 表 4.10 のようになる. 過熱とは, その時点の液体の圧力が飽和蒸気圧よりも下回っている状態を指す. よって目安の値として, 水のみと洗剤入りについては  $-0.068 \text{ MPaG}$  以降で, 片栗粉入りについては  $-0.061 \text{ MPaG}$  以降で液相を保っていれば, それは過熱状態と考えられる.

<sup>\*20</sup> 空気の混入を防ぐためには, 湯せんの時間は短い方が良いので,  $85^\circ\text{C}$  から加熱時間を短縮した.  $85^\circ\text{C}$  でも数回実験を行ったが,  $80^\circ\text{C}$  には見られない新しい結果は得られなかった.

表 4.10: 高温側の飽和蒸気圧の比較.

圧力		経過時間 [分:秒]	水道水		蒸留水 + 片栗粉	
[MPaG]	[kPa]		推定温度 [°C]	飽和蒸気圧 [kPa]	推定温度 [°C]	飽和蒸気圧 [kPa]
0.000	101.3	0:00	80.00	47.446	80.00	47.446
-0.025	76.3	0:10	78.57	44.753	78.96	45.450
-0.040	61.3	0:20	77.22	42.347	77.99	43.713
-0.052	49.3	0:30	75.95	40.181	77.09	42.116
-0.061	40.3	0:40	74.74	38.187	76.26	40.704
-0.068	33.3	0:50	73.60	36.417	75.49	39.416
-0.072	29.3	1:00	72.52	34.777	74.77	38.223
-0.084	17.3	1:30	69.60	30.688	72.86	35.267
-0.090	11.3	2:00	67.09	27.491	71.26	32.956
-0.093	8.3	2:30	64.92	24.957	69.88	31.066
-0.094	7.3	3:00	63.02	22.915	68.67	29.453

## 4.10 実験 10: 高温側の過熱

### 目的

過熱状態を不安定化させるもう一つの方法として、減圧開始時の温度を上昇させることを試す。実験 8 でも用いた水溶液を減圧し、過熱状態の安定性を調べる。

### 手順

50 mL ビーカーに水溶液を条件 (実験 8 と同じ) に従って作成し、静かに攪拌しながら湯せんで約 80 °C に加熱した。溶媒 (蒸留水)30 mL についても同様に実験した。湯気の影響を避けるため、棒温度計で液体内部の温度を測定した。速さ F で減圧し、液体を観察するとともに、真空槽の外から iPhone でスロー撮影を行った。実験はそれぞれの溶質につき 3 回以上実施し、溶液は毎回作り直した。

### 結果

80 °C から減圧した結果は、以下のようになった。

#### (a) 蒸留水のみ

最大まで減圧しても過熱状態は安定で、泡は発生せず沸騰することも無かった。

#### (b) 蒸留水 + 食塩 2.0 g (脱泡前)

最大まで減圧しても過熱状態は安定で、泡は発生せず沸騰することも無かった。

#### (c) 蒸留水 + 洗剤 1 滴

最大まで減圧しても過熱状態は安定で、泡は発生せず沸騰することも無かった。

#### (d) 蒸留水 + 洗剤 0.5 mL

用心して泡を取り除いても、水面のビーカーと接する円周上で泡が数 cm にまで成長し、その破裂がきっかけで -0.070 MPaG 台に必ず沸騰した。沸騰に至る過程を、図 4.17 に示す。

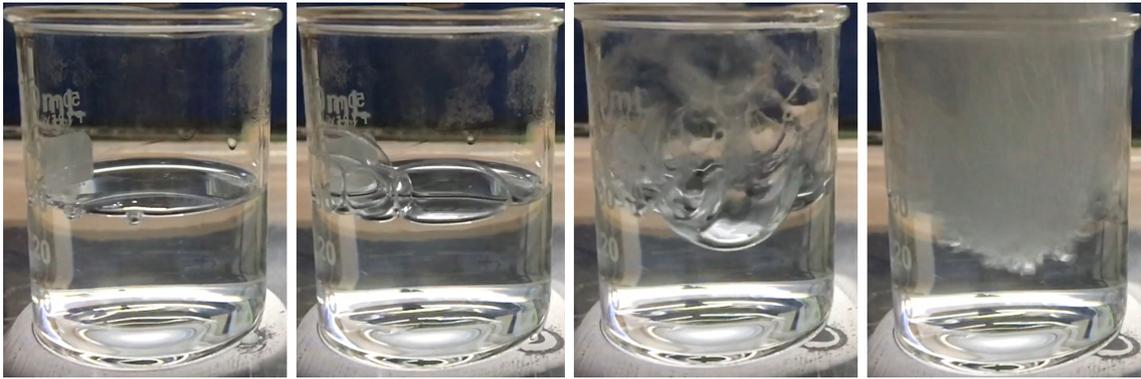


図 4.17: (d) 洗剤 0.5 mL を加えたときの沸騰の連続写真. 水面の泡が成長し, 破裂することで沸騰が始まった.

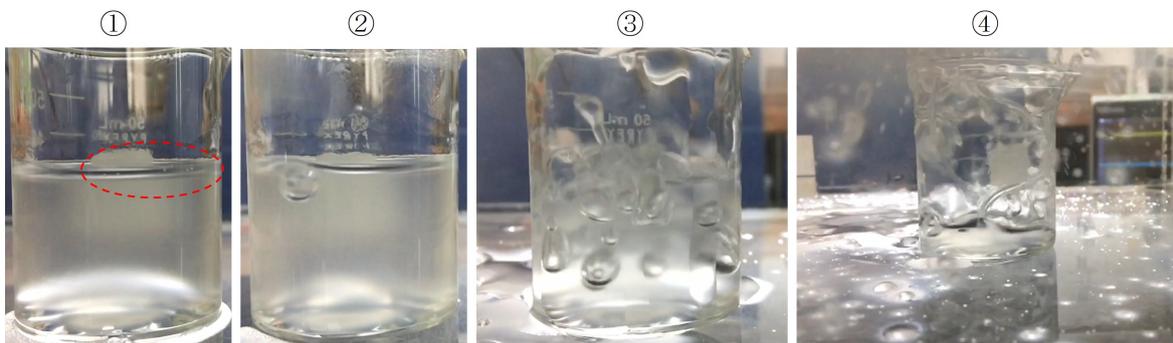


図 4.18: (e) 片栗粉を加えた場合に生じる 4 通りの泡.

#### (e) 蒸留水 + 片栗粉 0.24 g

図 4.18 に示すような①～④の 4 通りの泡が観測された. 加熱時間・温度の条件を同じに揃えて減圧しても, その時々で下記の現象のうちいくつかは連続して起こる結果となった.

- ① 1 mm に満たない微小な泡が水面付近に単独か複数で発生し, 最後まで保持されるか途中で消滅した.
- ② 泡が液体中 (ビーカーと接する側面・底面が多い) に単独で発生し, 直ちに膨張しながら浮上して, 水面で破裂した.
- ③ (沸騰) 1 つの泡の破裂が液体全体で同時多発的かつ継続的な泡の発生を引き起こし, ビーカーの周囲に水滴が飛び散った.
- ④ (突沸) 泡の発生は沸騰と同じだが勢いがより激しく, ビーカーの周囲に液体が飛散し, 真空槽が曇った.

#### 考察

(a), (b), (c) の条件のとき過熱状態を作ることには成功したが, (a) 蒸留水のみでは, 高温にしても過熱状態は壊れなかった. 実験 8 より, (b) 食塩を加えると過熱が安定化されるので, 沸騰しなかったのは妥当と言える. さらに, (c) 界面活性剤の効果をもってしても, 自発的な<sup>\*21</sup>沸騰に至るまでにエネルギー障壁は下がらなかった.

一方, (d) で安定な過熱状態を作れなかったのは, 沸騰時の圧力とその様子から, 混入した空気が原因だと考えられる. 空気が混入するタイミングは, 洗剤を加える時か, 80 °C に加熱する時のいずれかである. 前者

<sup>\*21</sup>ここでの「自発的」とは, 磁石を落としたり水滴が落下したりといった目に見える物理的な刺激が無いという意味で, 宇宙線のエネルギー損失は含まない.

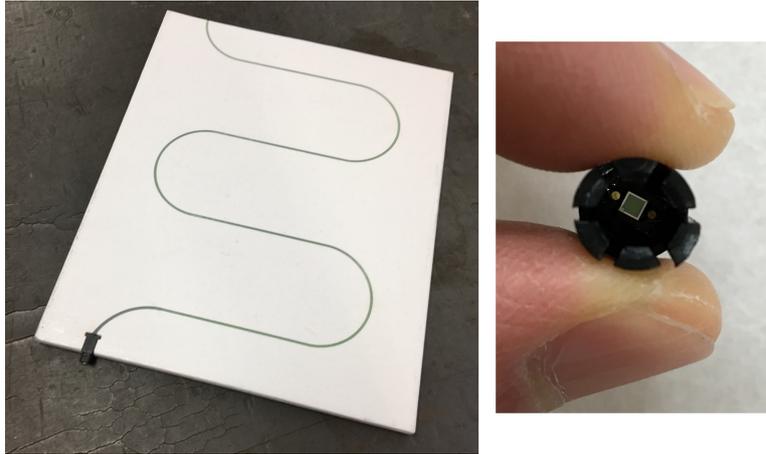


図 4.19: (左) シンチレーター, (右) MPPC.

であるとすれば, 65 °C 開始なら過熱状態が最大減圧まで実現したことを踏まえると, 高温ではより微量の空気でも気泡が生成されてしまうと考えられる. そして後者であるとすれば, 界面活性剤の存在下では一度できた泡が消えにくくなるので, 湯せんでの加熱時間が長すぎたことになる (実際に, 脱泡後に 65 °C に加熱するには約 1 分 15 秒で済むのだが, 80 °C の高温にするためには約 2 分 30 秒加熱する必要があった). いずれにせよ, 洗剤を多量入れた時, スポイトで気泡を取り除く対処には限界があることが分かった.

そんな中, (e) 片栗粉を加えた場合に突沸した事例があったのは注目に値する. ここでも空気の混入によると思われる泡が減圧序盤に発生していた (特に①) が, 片栗粉の粘性のために泡が破裂せず保持された結果, (d) よりも低圧にできたと分析される. 突沸が起こったのは  $-0.080$  MPaG より低圧に達してからなので, 過熱状態が一度実現し, それが何らかのきっかけで自発的に壊れたことになる. (e) の結果について, 泡の発生原因を次の実験 11 で考察する.

## 4.11 実験 11: 沸騰と宇宙線 $\mu$ 粒子の相関

### 目的・仮説

実験 10 では, 片栗粉を加えた水だけが, 減圧時に自発的に沸騰した. 宇宙線  $\mu$  粒子が沸騰の原因かを調べるため, 宇宙線検出器を真空槽と組み合わせた装置を考案した. 液体の沸騰と宇宙線  $\mu$  粒子の入射のタイミングに相関があれば, 過熱状態が荷電粒子に対して感度を持っている証拠となる.

### 手順

使用したシンチレーターと MPPC の写真を図 4.19 に, 装置の配置を図 4.20 に, 実際の装置の写真を図 4.21 に示す. シンチレーターに MPPC を取り付け暗幕で遮光したものを 2 組用意した. 片方は真空槽の蓋の上で取り外しできる状態にしておき, もう片方は真空槽の下で固定した. 電源装置でそれぞれの MPPC に 70 V の電圧をかけた. MPPC からの信号はオシロスコープに入力して, 波形を 2 つ同時に表示させた. 宇宙線  $\mu$  粒子と思われる信号の波高は約 25 mV であった. それに対して, トリガーは上側シンチレーターの 13.0 mV に設定した. オシロスコープの画面は, 約  $\frac{3}{40}$  秒ごとに更新される.

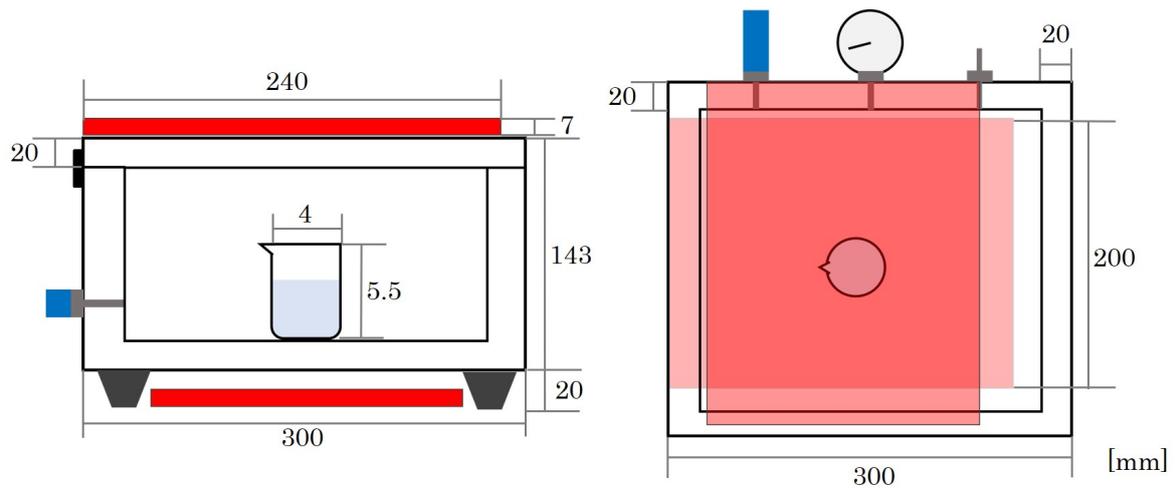


図 4.20: 真空槽, シンチレーター (赤色で図示), ビーカーの位置関係.



図 4.21: 実験 11 の装置の写真. 上側のシンチレーターは真空槽の上から外している.



図 4.22: ビーカーとオシロスコープの同時スロー撮影中の様子 (静止画). オシロスコープの波形は黄色が上側, 水色が下側のシンチレーターからの信号.

表 4.11: 片栗粉 0.24 g の条件における泡の発生回数. [回]

	①微小な泡	②泡の破裂	③沸騰	④突沸
1 度目	0	3	1	1
2 度目	0	8	1	0
3 度目	4	10	0	0
4 度目	0	3	1	1
5 度目	0	4	1	0
6 度目	3	0	0	0
7 度目	5	5	0	0
8 度目	0	3	1	1

$^{90}\text{Sr}$   $\beta$  線源と  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  線源を用いて, 両方のシンチレーターが正常に動作することを確認した. また, 線源を置かなくても検出される信号は, その頻度とピークの高さから宇宙線  $\mu$  粒子だと考えられる. 2 枚のシンチレーターを真空槽の上下に離して置いたときには, 両方が同時に検出するイベントは少ないが, 2 枚を近づけるにつれて同時検出のイベントが増加することを確認した.

実験 9 と同じ手順で, 脱泡後の蒸留水 30 mL に片栗粉 0.24 g を加えた溶液を 80 °C に加熱した. シンチレーターを真空槽上下に設置してから速さ F で減圧し, ビーカーとオシロスコープの画面が同時に納まるように, 真空槽の外から iPhone でスロー撮影を行った. 撮影される映像は, 図 4.22 のようになる.

## 結果

液体中には実験 10 で述べたように泡が発生し, 自発的に沸騰・突沸する現象が観測された. その具体的な内訳を表 4.11 に示す. ただし, 同時に複数個の泡が発生した場合, 同じ場所から立て続けに泡が発生した場合は, どちらも 1 回として数えた.

動画を解析した結果, 泡が生じる前後に検出器の信号が入ることは無かった. 逆に, 上下のシンチレーターが同時に検出するイベントの前後も, 液体は安定な過熱のままだった. 以上から, 泡発生と宇宙線  $\mu$  粒子入射の相関は無いとの結論に至った.

## 考察

検出器に関して、シンチレーターはビーカーよりも大きなサイズであるから、信号が入ったときに宇宙線  $\mu$  粒子がビーカーに入射しているとは限らない。言い換えると、オシロスコープに表示されるピークには無駄な信号が含まれている。しかしながら、宇宙線の入射が泡の発生を引き起こしたならば、泡の発生前後に何らかのピークが立つことになるので、再現性を確かめれば実験の目的は達成される。それでもビーカー横方向の入射は検出できないが、多数の泡の発生すべてを横方向の宇宙線に帰すことには無理があるので、やはり宇宙線とは無関係である。

泡の発生原因が宇宙線  $\mu$  粒子ではないとすると、片栗粉の溶液においても、混入した空気が熱的な揺らぎが原因と考えられる。特に、①微小な泡は減圧序盤に複数で現れることが多かったことから、片栗粉に付着していたか加熱時に混入した空気による可能性が高い。一方で③沸騰と④突沸は低圧に達してから発生し、起点はビーカーの側面や底面が多かったことから、これらは熱的な揺らぎの可能性が高いと思われる(液体の端で起こる不均質核生成は、液体内部よりも泡の生成に必要なエネルギーが減少することが知られている)。すると、片栗粉の保温効果、もしくは粘性が関与する別の機構によって、熱揺らぎで沸騰が開始するまでに過熱状態を不安定化できたと評価できる。しかし、宇宙線  $\mu$  粒子と反応するほど不安定な状態ではなかった。

## 4.12 実験 12: $\gamma$ 線との反応

### 目的・仮説

使用した放射線源からの  $\alpha$  線,  $\beta$  線,  $\gamma$  線のうち、真空槽の壁を通過できるのは  $\gamma$  線だけである(このことは実験 11 の装置でシンチレーターに放射線源を近づけることで確かめた)。液体に  $\gamma$  線が照射されると、光子は液体中の自由電子と Compton 散乱する。過熱状態の液体が、エネルギーを持った二次電子を検出できるか確かめる。

電子が持つエネルギーの最大値は、付録 A.9 の式 (98) で表される。宇宙線  $\mu$  粒子と比べればずっと低エネルギーだが、宇宙線がたった 1 粒子で入射するのに対し、線源の場合は狭い体積に多量の二次電子が発生するため、泡生成が起きる可能性がある。

実は 1952 年の Glaser の実験では、過熱したジエチルエーテルが  $^{60}\text{Co}$  線源に反応したことが報告されている (2.1 節参照)。

### 手順

$\gamma$  線として、 $^{60}\text{Co}$  線源 (半減期 5.271 年, エネルギー 1.1732 MeV, 1.3325 MeV [33]) を使用した。実験 4, 8, 10 と同じ手順で過熱液体を作り、その減圧中にビーカーの底に真空槽の外から線源を接触させた。過熱液体の種類と減圧開始温度は、次に挙げる通りである。

- 水道水 (65 °C, 80 °C)
- 蒸留水 (65 °C, 80 °C)
- 蒸留水 + 食塩 (65 °C)
- 蒸留水 + 洗剤 (65 °C, 80 °C)
- 蒸留水 + 片栗粉 (65 °C, 80 °C)

### 結果

各条件で複数回の実験を行い、減圧速度と  $\gamma$  線を照射する時間を様々に変更してみたが、沸騰する・泡が発生するなどの反応は 1 例も見られなかった。

## 考察

反応しなかった原因は、やはり単位長さ当たりのエネルギー損失が小さく、エネルギーが過熱状態を壊すのに不十分だったからだと考えられる。

$\gamma$ 線は遮蔽や線源からの距離を変えることによって、照射強度を任意に変更できるので、宇宙線  $\mu$  粒子に感度を持つ泡箱が完成したときには、 $\gamma$ 線による反応のテストが有効になるだろう。

## 第5章 総括

### 5.1 結論

#### ・過熱状態の作製

脱泡の手順を踏むことで、真空槽・真空ポンプを用いて安定した過熱状態を作る方法を確立した(実験1)。そして、減圧中の水温の変化を推定し、真空槽内の圧力を飽和蒸気圧の文献値と比較することにより、過熱状態が実現していることを理論・実験の両面から示した(実験2~4)。

液体は純粋な水でなくても、過熱状態にすることができる。食塩は過熱を安定化させ、洗剤・片栗粉はそれぞれ界面活性剤・粘性の効果によって過熱を不安定化させることを確かめた(実験8)。また、水中に異物を入れた状態であっても、共に脱泡すれば過熱状態が安定であることが分かった(実験5)。

#### ・ $\alpha$ 線との反応

$\alpha$ 線源のトリタン棒が起点となり、過熱状態から沸騰する様子を観測した(実験7)。この結果は、真空槽内の過熱液体に $\alpha$ 線を検出する能力があることを示唆するが、断定のためには追加で実験・検証が求められる。

#### ・宇宙線 $\mu$ 粒子, $\gamma$ 線との反応

水溶液の溶質や温度を変えることによって、過熱状態を不安定化させる様々な方法を試した(実験8, 10, 12)。熱的な揺らぎによって自発的に沸騰が始まったと思われる事例が観測され、過熱状態を壊すエネルギーの閾値が下がったことが窺われたが、荷電粒子に感度を持つまでには至らなかった(実験11)。

### 5.2 改善点

減圧中の水温の測定に関して、本実験では真空槽の中で温度計が使用できなかったために、間接的に推定する方法を取ったが、高さのある真空槽を使えば直接測定することが可能になる。

過熱状態をさらに不安定化させるためには、液体(溶媒)を変更しないとすれば、より高温・低圧にすればよい。本実験で用いた装置では湯せんと真空ポンプを用いたが、最大まで加熱・減圧しても宇宙線 $\mu$ 粒子と反応しなかった。より強力な加熱装置には、マントルヒーターがある。油回転ポンプ以外の種類の真空ポンプを使えば高真空に到達できるが、液体容器を頻繁に出し入れできるかが難点である。もしくは、真空槽の中で加熱する方法があれば、温度が減衰しないうちに低圧にできるので有効かもしれない。あるいは、Glaserの実験<sup>[14]</sup>のように、瞬時に減圧する方法も試す価値があるだろう。

また、真空槽内で沸騰を起こす実験を行ったため、真空ポンプは多量の水蒸気を吸い込んでいた。その結果、真空ポンプのオイルが変質し、オイル漏れに悩まされることとなった。これを防ぐために、真空ポンプの吸気口にフィルターを設置する対策を取るのが望ましい。

## 謝辞

本研究を行うにあたり, 京都大学理学研究科高エネルギー物理学研究室の中家剛教授, 隅田土詞助教, TAとして同研究室の森正光さん, 辻川吉明さんにご指導頂きました. 課題研究としては初の試みであるにもかかわらず, 実験の環境を揃えて頂き, 応援して下さいたことに深く感謝致します. とともに課題研究 P2 で実験を行ったニュートリノ班の皆様には宇宙線検出装置の作製に協力して頂き, hidden photon 班の皆様には液体窒素を分けて頂きました. 厚く御礼申し上げます.

# 付録 A 物理・化学の予備知識

## A.1 熱伝導率

温度勾配  $T(\mathbf{x})$  が存在するとき、高温側から低温側へエネルギーが伝達されることにより、熱平衡へと向かう。単位時間あたりに単位面積を垂直に通過する熱量を  $j_Q$  とすると、次の Fourier の法則が成り立つ:

$$j_Q(\mathbf{x}) = -\kappa \nabla T(\mathbf{x}). \quad (9)$$

比例係数  $\kappa$  [J/(s·m·K)] を、熱伝導率という。空気 (0 °C, 1 atm) の場合、 $\kappa = 0.0241$  J/(s·m·K) である [32]。

以下では、気体分子の平均自由行程  $\lambda$  が系を特徴付ける長さ  $L$  よりも十分小さい場合に、熱伝導率の圧力変化を考察する [38]:

$$\lambda \ll L. \quad (10)$$

平均自由行程は、衝突から次の衝突までに進む平均的な距離を意味する。x 軸方向の熱の輸送について、1 分子の比熱を  $c$  [J/K] とすると、分子が  $x \pm \lambda$  から  $x$  に運ぶエネルギーは

$$c\{T(x \pm \lambda) - T(x)\}$$

で与えられる。分子の数密度を  $n$ 、平均速さを  $v(T)$  とすると、等方性により x 軸正の向きの熱流  $j_Q$  [J/(s·m<sup>2</sup>)] は

$$j_Q = \frac{nv}{6}c\{T(x - \lambda) - T(x)\} - \frac{nv}{6}c\{T(x + \lambda) - T(x)\} \simeq -\frac{nvc\lambda}{3} \frac{\partial T}{\partial x}$$

となる。式 (9) の x 成分と比較し、

$$\kappa = \frac{nvc\lambda}{3} \quad (11)$$

が得られる。

$\lambda$  を圧力  $p$  を用いて表すことを考える。衝突から次の衝突までの平均時間を  $\tau$  とすると、

$$\lambda = v\tau \quad (12)$$

の関係にある。速度  $\mathbf{v}, \mathbf{v}'$  で動く 2 分子があるとき、相対速度  $\mathbf{u}$  は

$$\mathbf{u}^2 = (\mathbf{v} - \mathbf{v}')^2 = v^2 + v'^2 - 2\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}'$$

であるが、平均を取ると角度依存性が等方性のために消え、平均相対速さ  $u$  は

$$u = \sqrt{2}v$$

となる。また、気体分子を半径  $r$  の球で近似すると、中心間の距離が  $2r$  以下に接近したときに衝突が起こるから、衝突の断面積は

$$\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$$

と見積もられる。以上から、1 分子が空間的に占める体積は

$$\frac{1}{n} = \sigma \cdot u\tau = 4\sqrt{2}\pi r^2 \lambda \quad (13)$$

である。ここに理想気体の状態方程式

$$pV = Nk_B T \iff p = nk_B T \quad (14)$$

を適用すると、平均自由行程は

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n} = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} \quad (15)$$

で与えられる。

式 (11) に式 (15) を代入すると

$$\kappa = \frac{nvc}{3} \cdot \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n} = \frac{v(T)c}{12\sqrt{2}\pi r^2}. \quad (16)$$

従って、 $\kappa$  は  $p$  に依存しない。

式 (15) を  $2r = 3.7 \times 10^{-10}$  m (窒素分子の直径)、 $T = 300$  K として計算すると

$$\lambda [\text{cm}] = \frac{0.68}{p [\text{Pa}]} \quad (17)$$

これにより、例えば  $L = 20$  cm のとき、条件 (10) は  $p \gg 3.4 \times 10^{-7}$  atm である。ちなみにデュワー瓶等の保温 (保冷) 容器は、条件 (10) を満たさない程の高真空中で断熱している。

## A.2 熱力学関数

熱力学第一法則によると、閉鎖系の内部エネルギーの変化  $\Delta U$  は、熱の流入量  $\Delta Q$  と系がされた仕事  $\Delta W$  の和に等しい。すなわち、

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W. \quad (18)$$

エントロピーを導入すると、熱力学第二法則より、次の Clausius の不等式が成り立つ:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{可逆変化のとき等号成立}). \quad (19)$$

非膨張の仕事 (表面張力や電磁気力など) がないとき、可逆変化ならば  $dW = -pdV$  であるから、式 (18) は

$$dU = TdS - pdV \quad (20)$$

と書ける。 $U$  は状態だけで決まる関数で経路に無関係なので、式 (20) は非可逆変化でも成り立つ。式 (20) を Legendre 変換することで、4 つの熱力学関数が得られる ( $U$ : 内部エネルギー、 $H$ : エンタルピー、 $F$ : Helmholtz の自由エネルギー、 $G$ : Gibbs の自由エネルギー)。

$dU = TdS - pdV + \mu_i dN_i$	$U$	$U = TS - pV + \mu_i N_i$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, N_i}$
$dH = TdS + Vdp + \mu_i dN_i$	$H = U + pV$	$H = TS + \mu_i N_i$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, N_i}$
$dF = -SdT - pdV + \mu_i dN_i$	$F = U - TS$	$F = -pV + \mu_i N_i$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_i}$
$dG = -SdT + Vdp + \mu_i dN_i$	$G = U - TS + pV$	$G = \mu_i N_i$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_i}$

等温・定積変化のとき、式 (19) は  $dQ = dU$  より

$$TdS \geq dU$$

となる。Helmholtz の自由エネルギーは  $dF = dU - TdS$  であるから、

$$dF \leq 0 \quad (\text{等温} \cdot \text{定積}) \quad (21)$$

の反応は自発的に起こる。

等温・定圧変化のとき, 式 (19) は  $dQ = dH$  より

$$TdS \geq dH$$

となる. Gibbs の自由エネルギーは  $dG = dH - TdS$  であるから,

$$dG \leq 0 \quad (\text{等温} \cdot \text{定圧}) \quad (22)$$

の反応は自発的に起こる.

成分  $i$  の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は,

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_j} \quad (i \neq j) \quad (23)$$

で定義される. Gibbs の自由エネルギーの全微分が

$$dG = N_i d\mu_i + \mu_i dN_i$$

と書けるので, 次の Gibbs-Duhem の式が成り立つ\*22:

$$N_i d\mu_i = -SdT + Vdp. \quad (24)$$

純物質の異なる相が平衡にあるとき, どの相でも化学ポテンシャルは等しい. 相 1, 2 の化学ポテンシャルが  $\mu_1, \mu_2$  だったとする. 物質を  $\Delta N_{12}$  だけ相 1 から相 2 に移すと, 系の Gibbs の自由エネルギー変化は

$$\Delta G = -\mu_1 \Delta N_{12} + \mu_2 \Delta N_{12} = (\mu_2 - \mu_1) \Delta N_{12}$$

と表される.  $\mu_1 > \mu_2$  であれば,  $\Delta G < 0$  となって物質は相 1 から相 2 へ自発的に移動する. このように, 化学ポテンシャルが低い相へと変化する傾向を持つ.

理想気体を等温条件の下で, 圧力を  $p_1$  から  $p_2$  まで変化させる.  $dG = Vdp$  と状態方程式 (14) を用いると,

$$G(p_2) - G(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{Nk_B T}{p} dp = Nk_B T \log \left( \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (25)$$

基準となる圧力を  $p_1 = p^\ominus$  に選ぶことが多い.  $\ominus$  は標準状態を示す記号\*23で, その温度の 1 bar の純粋な状態を表す. 両辺  $\times \frac{N_A}{N}$  によって 1 mol 当たりの式に直す. 1 mol 当たりの量には, 添字 m を付けることにする.  $G = \mu N$  より,

$$\mu_m(p) = \mu_m^\ominus + RT \log \left( \frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (26)$$

ここで,  $N_A$ : Avogadro 定数,  $R$ : 気体定数であり, Boltzmann 定数  $k_B$  へは次式でいつでも変換することができる:

$$R = N_A \cdot k_B. \quad (27)$$

混合理想気体の場合は,  $p$  を成分  $i$  の分圧  $p_i$  として解釈すれば, 式 (26) はそのまま成り立つ:

$$\mu_{im}(p) = \mu_{im}^\ominus + RT \log \left( \frac{p_i}{p^\ominus} \right). \quad (28)$$

### A.3 蒸気圧

液体が気体に変化する現象を「蒸発」, 気体が液体に変化する現象を「凝縮」という. 例えば, コップに室温の水を入れて空気中に放置したとする. 表面付近にあって大きな運動エネルギーを持つ液体分子の一部

\*22 特に断らない限り, 重複する添字は和を取るものとする.

\*23  $\ominus$  はプリムソル (plimsoll) と呼ばれる. 元々は満載喫水線 (船が安全に運べる最大重量を載せたときの水面の高さ) を意味していた [39].

は、分子間力を振り切って空気中に飛び出し水蒸気となる。一方で、蒸発した水分子のうち小さな運動エネルギーを持つものは、逆に液体中へと引き込まれて水に戻る。両者の速さが等しいとき、見かけ上蒸発も凝縮も起こっていないように見える。この状態を、「気液平衡」という。

以下では、気体は状態方程式 (14) を満たす理想気体とする。混合気体の全圧を  $p_{\text{tot}}$  とすると、気体を構成する成分  $i$  の分圧は

$$p_i = x_i p_{\text{tot}} \quad (29)$$

で定義される。ただし、 $x_i$  はモル分率で、成分  $i$  の物質質量 (あるいは分子数) を全物質質量 (分子数) で割ったものである。閉じた容器に入った液体が気液平衡になっているとき、蒸気が示す分圧を「飽和蒸気圧」 (又は単に「蒸気圧」) という。特に水蒸気について、「相対湿度」 (又は単に「湿度」) は次式で定義される:

$$\text{相対湿度 [\%]} = \frac{(\text{ある温度における実際の水蒸気分圧})}{(\text{ある温度における飽和水蒸気圧})} \times 100. \quad (30)$$

気液平衡は湿度 100% の状態であると言い換えられる。

先のコップの例に戻ると、空気の湿度は大抵は 100% 未満なので、水の蒸発が進行し液量が減少する非平衡な状態である。仮にコップに蓋をすれば、蓋より内部の空間で気液平衡が実現され、液量の減少が止まることになる。また、現実には飽和蒸気圧よりも多くの水蒸気を含む、つまり湿度が 100% を超えた状態も不安定ながら存在する。これを「過飽和 (supersaturation)」という。分子が集まり凝縮するためには、起点となる凝縮核を必要とすることが原因である。

液体内部で蒸発が起こると、蒸発した分子だけからなる気泡が形成される。理想的には、気泡の圧力は飽和蒸気圧に等しい (A.6 節で、表面張力による修正を行う)。飽和蒸気圧 < 外圧ならば、生じた気泡は直ちに潰されてしまい、液体中に存在できない。しかし飽和蒸気圧 = 外圧を境に、気泡が自由に膨張できるようになる。この現象を「沸騰」といい、飽和蒸気圧が外圧と等しくなる温度を「沸点」という。

以上の内容は、化学ポテンシャルを用いても理解することができる。図 A.1 のように、沸点  $T_c$  は、液体の曲線  $\mu_{\text{液}}$  と、外圧  $p_{\text{tot}}$  に対する蒸気の曲線  $\mu_{\text{気}}[p_{\text{tot}}]$  の交点として求められる<sup>\*24</sup>。A.2 節で述べたように、 $\mu$  がより低い相が実現するので、 $T < T_c$  では液相、 $T > T_c$  では気相が安定である。一方で、温度  $T' (< T_c)$  における飽和蒸気圧  $p'$  は、液体の曲線  $\mu_{\text{液}}$  と、直線  $T = T'$  の交点を通る蒸気の曲線  $\mu_{\text{気}}$  の圧力として求められる。蒸気分圧が  $p < p'$  ならば  $\mu_{\text{液}} > \mu_{\text{気}}[p]$  より蒸発が進み、 $p > p'$  ならば  $\mu_{\text{液}} < \mu_{\text{気}}[p]$  より凝縮が進む。閉じた系であれば分圧  $p$  は飽和蒸気圧  $p'$  へと向かっていずれ平衡になるが、開いた系であれば  $p$  はほとんど変化せずに非平衡のままとなる。

より正確には、外圧に加えて水圧も考慮しなければならない。水面から深さ  $h$  における静水圧の大きさは、力の向きによらず  $\rho h g$  である ( $\rho$ : 液体の密度,  $g$ : 重力加速度)。従って、液体中で物質が受ける圧力は、外圧を  $p_{\text{tot}}$  として

$$p = p_{\text{tot}} + \rho h g \quad (31)$$

と表される。具体的に外圧  $p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$ , 水の密度  $1.0 \text{ g/cm}^3$ , 重力加速度  $9.8 \text{ m/s}^2$  を代入すると、

$$p [\text{Pa}] = 1.013 \times 10^5 + 98 \cdot h [\text{cm}]. \quad (32)$$

よって、 $h \lesssim 10 \text{ cm}$  程度では水圧の影響は無視できる。

## A.4 気体・液体相転移

ここでは純物質の気体・液体相転移を考える。

相転移は一般に体積変化を伴い、定圧条件下で行われる。従って、流入した熱  $\Delta Q$  はエンタルピー変化に等しい。相転移の間は温度が一定に保たれるので、

$$\Delta Q = \Delta H = T \Delta S. \quad (33)$$

<sup>\*24</sup>通常  $\mu_{\text{液}}$  の圧力変化は、 $\mu_{\text{気}}$  の変化に比べてずっと小さく無視できる。

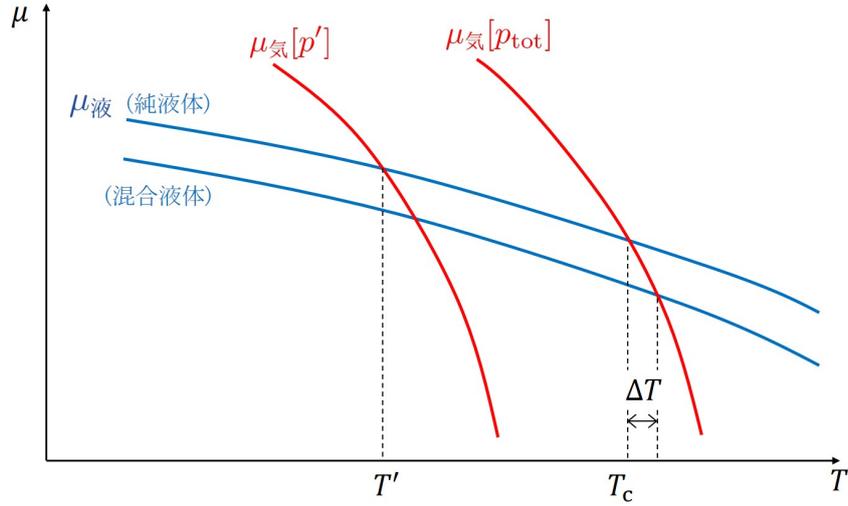


図 A.1: 相転移の化学ポテンシャルを用いた説明. ある温度  $T$  に対して, 化学ポテンシャル  $\mu$  が最小となる相が平衡状態で実現する.  $\Delta T$  は沸点上昇 (A.5 節で後述) を表す.

蒸発は吸熱過程で  $\Delta H > 0$ , 凝縮は発熱過程で  $\Delta H < 0$ , 逆反応ならば符号が異なるだけで絶対値は等しい. 蒸発時に吸収する熱を, 「蒸発熱」あるいは「気化熱」という.

蒸発エンタルピー変化  $\Delta_{\text{vap}}H$  は温度に依存する. 温度上昇に伴うエンタルピーの変化は, 定圧比熱を用いて

$$\frac{\partial}{\partial T} H_{\text{気}} = C_{\text{P気}} \quad , \quad \frac{\partial}{\partial T} H_{\text{液}} = C_{\text{P液}}$$

と書けるから, 辺々を引けば

$$\frac{\partial}{\partial T} (\Delta_{\text{vap}}H) = \frac{\partial}{\partial T} (H_{\text{気}} - H_{\text{液}}) = C_{\text{P気}} - C_{\text{P液}} \quad (34)$$

これは Kirchhoff の法則と呼ばれる. 積分すると, 任意の温度における  $\Delta_{\text{vap}}H$  が求められる.

$$\Delta_{\text{vap}}H(T_2) = \Delta_{\text{vap}}H(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} (C_{\text{P気}} - C_{\text{P液}}) dT \quad (35)$$

実際, 熱容量の温度依存性は, 無視できることが多い. 1 bar の水の場合,  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 40.656 \text{ kJ/mol}$  (沸点  $373.15 \text{ K}$ ),  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 44.016 \text{ kJ/mol}$  ( $298 \text{ K}$ ) である [40].

一方で,  $\Delta_{\text{vap}}H$  の圧力依存性が小さいことは, 以下のように分かる. エンタルピーの全微分に Maxwell の関係式

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (36)$$

を用いると,

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (37)$$

が導かれる. 気相を理想気体とみなせば, 状態方程式 (14) より,

$$\left( \frac{\partial H_{\text{気}}}{\partial p} \right)_T = -T \cdot \frac{N_{\text{気}} k_{\text{B}}}{p} + V_{\text{気}} = 0 \quad (38)$$

液相に対しては, 液体の熱膨張率

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (39)$$

を用いて

$$\left( \frac{\partial H_{\text{液}}}{\partial p} \right)_T = -T \cdot \beta V_{\text{液}} + V_{\text{液}} = (1 - \beta T) V_{\text{液}} \quad (40)$$

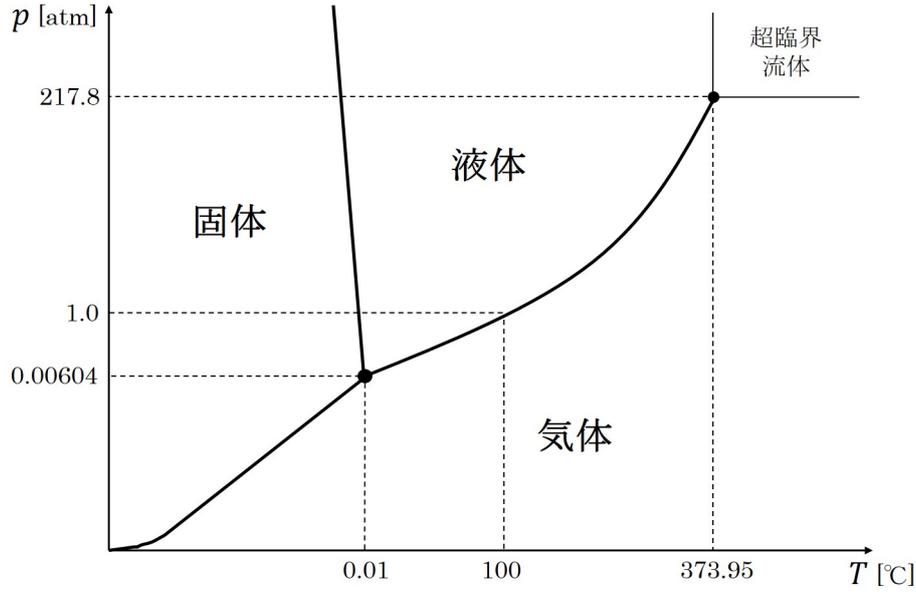


図 A.2: 水の相図 (概略)<sup>[32]</sup>.

と書ける. よって,

$$\frac{\partial}{\partial p}(\Delta_{\text{vap}}H) = \frac{\partial}{\partial p}(H_{\text{気}} - H_{\text{液}}) = -(1 - \beta T)V_{\text{液}}. \quad (41)$$

1 atm, 293 K における水 1 mol について,  $V_{\text{液}} = 18.0 \text{ cm}^3$ ,  $\beta = 2.1 \times 10^{-4} / \text{K}$ <sup>[40]</sup> で計算すると,  $|\frac{\partial}{\partial p}\Delta_{\text{vap}}H_m| \simeq 1.7 \text{ J}/(\text{atm} \cdot \text{mol}) \ll \Delta_{\text{vap}}H_m(1 \text{ atm})$  であり, 通常は無視できる.

温度と圧力に応じて, 物質がどの相をとるかを示したものを「相図」という. 例として, 水の相図を図 A.2 に示す<sup>\*25</sup>. 相転移を引き起こす原因は, 化学ポテンシャルの違いによる. A.2 節で指摘したように, 化学ポテンシャルを最小にする相が, 安定な状態として実現される.

本研究では, 気体と液体の相境界に注目する. A.3 節で述べたように, 相境界の圧力はその温度での飽和蒸気圧であり, 境界線は「蒸気圧曲線」と呼ばれる. 蒸気圧曲線は, 次の Clapeyron の式で表現される<sup>\*26</sup>:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T\Delta_{\text{vap}}V_m}. \quad (42)$$

これを導くには, 相境界で 2 相の化学ポテンシャルが等しいことを使う. すなわち境界線上の 1 点において

$$\mu_{\text{気}} = \mu_{\text{液}}$$

であり, 平衡を保ったまま温度と圧力を変化させたとき,

$$\mu_{\text{気}} + d\mu_{\text{気}} = \mu_{\text{液}} + d\mu_{\text{液}}.$$

これにより,  $d\mu_{\text{気}} = d\mu_{\text{液}}$  である. Gibbs-Duhem の式 (24) を各相に適用すると

$$\begin{aligned} -S_{\text{m 気}} dT + V_{\text{m 気}} dp &= -S_{\text{m 液}} dT + V_{\text{m 液}} dp, \\ (V_{\text{m 気}} - V_{\text{m 液}})dp &= (S_{\text{m 気}} - S_{\text{m 液}})dT, \\ \therefore \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{vap}}S_m}{\Delta_{\text{vap}}V_m}. \end{aligned}$$

定圧変化では  $\Delta_{\text{vap}}H_m = T\Delta_{\text{vap}}S_m$  より, 式 (42) が得られる.

<sup>\*25</sup>水は  $10^8 \text{ Pa}$  以上で複数種類の固相が現れる特徴があるが, 本研究には関係しない.

<sup>\*26</sup>式 (42) は, vap を置き換えれば, 他の相境界にも適用できる.

通常  $V_{\text{m 気}} \gg V_{\text{m 液}}$  が成り立ち、さらに気相は理想気体と近似することができる。このとき、

$$\Delta_{\text{vap}} V_{\text{m}} \simeq V_{\text{m 気}} = \frac{RT}{p}. \quad (43)$$

式 (43) を式 (42) に代入すると

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{d}{dT} \log p = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}. \quad (44)$$

両辺を、蒸気圧曲線上の状態  $(T_1, p_1)$  から  $(T_2, p_2)$  まで積分する:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

ここで、 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$  が積分区間で一定と近似すると、よく使われる Clausius-Clapeyron の式となる。1 点  $(T_1, p_1)$  の値と  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$  が与えられれば、 $p_2$  を  $T_2$  の関数として計算することができる:

$$\log \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (45)$$

実際の相転移では、Clausius-Clapeyron の式を補正した Antoine の式がよく適合する。蒸気圧曲線は

$$\log \left( \frac{p}{p^\ominus} \right) = A - \frac{B}{T + C} \quad (46)$$

で表される。定数  $A, B, C$  は実験から決まる。 $C \rightarrow 0$  とすると、式 (45) に帰着する。室温程度の領域の水では、 $p^\ominus = 1 \text{ mmHg}$ ,  $T [^\circ\text{C}]$  に対して  $A = 8.184, B = 1791, C = 238.1$  となっている [33]。

## A.5 沸点上昇

ここまでは純物質を扱ってきたが、この節では混合溶液を考える。液相には溶媒 1 に溶質 2 が溶けているとして、成分  $i$  ( $i = 1, 2$ ) の溶液中のモル分率を  $x_i$  で表す。液相と気相は平衡状態にあり、気相には空気中に溶媒の蒸気が分圧  $p_1$  で存在しているとする。表面張力や空気の液体への溶解は無視する。

均一に混合し、混合に伴う熱の出入りが無い系を、「理想溶液」という。溶媒分子が蒸発する速度は、表面にある溶媒分子数に比例し、これはまたモル濃度に比例するので

$$v_{\text{vap}} = kx_1 \quad (47)$$

と書ける。溶媒分子が凝縮する速度は、気相中の蒸気の濃度に比例し、これはまた分圧に比例するので

$$v_{\text{cond}} = k'p_1 \quad (48)$$

と書ける。気液平衡時は  $v_{\text{vap}} = v_{\text{cond}}$  であるから、

$$p_1 = \frac{k}{k'}x_1.$$

溶質が無い純粋な溶媒において、 $x_1 = 1$  で  $p_1 = p_1^*$  ( $p_1^*$ : 純粋な溶媒の飽和蒸気圧) より、 $\frac{k}{k'} = p_1^*$  と分かる。よって、

$$p_1 = p_1^*x_1. \quad (49)$$

これを Raoult の法則という。理想溶液では組成によらずこの法則が成り立つ。 $x_1 + x_2 = 1$  より、蒸気圧降下は次式で表される:

$$\Delta p \equiv p_1^* - p_1 = p_1^*(1 - x_1) = p_1^*x_2. \quad (50)$$

純粋な溶媒が気液平衡のとき、蒸気と液体の化学ポテンシャル  $\mu_{1 \text{ 気}}^*$ ,  $\mu_{1 \text{ 液}}^*$  は等しい。1 mol 当たりに直して式 (28) を適用すると、

$$\mu_{1 \text{ 液 m}}^* = \mu_{1 \text{ 気 m}}^* = \mu_{1 \text{ 気 m}}^\ominus + RT \log \left( \frac{p_1^*}{p^\ominus} \right) \quad (51)$$

と書ける。溶質があるとき化学ポテンシャルは  $\mu_{1 \text{ 気 m}}$ , 分圧は  $p_1$  に変わるが, やはり気液平衡なので

$$\mu_{1 \text{ 液 m}} = \mu_{1 \text{ 気 m}} = \mu_{1 \text{ 気 m}}^{\ominus} + RT \log \left( \frac{p_1}{p^{\ominus}} \right) \quad (52)$$

となる。辺々を引くと,

$$\mu_{1 \text{ 液 m}} = \mu_{1 \text{ 液 m}}^* + RT \log \left( \frac{p_1}{p_1^*} \right)$$

であるが, Raoult の法則 (49) を用いると

$$\mu_{1 \text{ 液 m}} = \mu_{1 \text{ 気 m}} = \mu_{1 \text{ 液 m}}^* + RT \log x_1 \quad (53)$$

を得る。  $0 \leq x_1 \leq 1$  なので, 溶媒の化学ポテンシャルは純粋な場合よりも減少する。図 A.1 (A.3 節) を参照すると, 沸点は純粋な液体よりも  $\Delta T$  だけ上昇することが分かる。

もし溶質 2 が不揮発性ならば, 気相に溶質分子は存在しないから,  $\mu_{1 \text{ 気 m}} = \mu_{1 \text{ 気 m}}^*$  である。式 (53) より,

$$\mu_{1 \text{ 気 m}}^* - \mu_{1 \text{ 液 m}}^* = RT \log x_1 = RT \log(1 - x_2) \quad (54)$$

となる<sup>\*27</sup>。左辺は純粋な溶媒における 1 mol 当たりの Gibbs の自由エネルギーの差に等しい。  $G = H - TS$  より,

$$\Delta_{\text{vap}} H_{1\text{m}}^* - T \Delta_{\text{vap}} S_{\text{m}}^* = RT \log(1 - x_2).$$

$x_2 \rightarrow 0$  を代入すれば, それは純粋な溶媒の沸点  $T_c^*$  であるから,

$$\Delta_{\text{vap}} H_{1\text{m}}^* - T_c^* \Delta_{\text{vap}} S_{\text{m}}^* = 0.$$

これを用いて  $\Delta_{\text{vap}} S_{\text{m}}^*$  を消去すると, 次式が得られる:

$$\log(1 - x_2) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{1\text{m}}^*}{R} \left( \frac{1}{T_c^*} - \frac{1}{T_c} \right). \quad (55)$$

希薄溶液 ( $x_2 \ll 1$ ) を仮定すると,  $\log(1 - x_2) \simeq -x_2$  と近似できる。そして  $T_c = T_c^* + \Delta T$ ,  $|\Delta T| \ll T_c^*$  と近似できるので,

$$\begin{aligned} -x_2 &\simeq -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{1\text{m}}^*}{R T_c^*} \left( 1 - \frac{T_c^*}{T_c^* + \Delta T} \right) \simeq -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{1\text{m}}^*}{R T_c^{*2}} \Delta T, \\ \therefore \Delta T &= \frac{R T_c^{*2}}{\Delta_{\text{vap}} H_{1\text{m}}^*} \cdot x_2 \equiv K \cdot x_2. \end{aligned} \quad (56)$$

溶液の沸点は  $\Delta T$  だけ上昇する。係数  $K$  は沸点上昇定数という。  $K$  は溶媒の性質だけで決まり, 溶質に依らない。

希薄溶液においては, モル分率  $x_2$  は質量モル濃度  $b_2$  やモル濃度  $c_2$  にほぼ比例する。具体的には, 溶媒だけの分子量, 質量密度, 体積を  $M_1, \rho_1, V_1$ , 溶液の質量密度, 体積を  $\rho, V$  とすると,

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \simeq \frac{N_2}{N_A \rho_1 V_1 / M_1} = M_1 \cdot \frac{N_2}{N_A \rho_1 V_1} = M_1 b_2, \quad (57)$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \simeq \frac{N_2}{N_A \rho V / M_1} = \frac{M_1}{\rho} \cdot \frac{N_2}{N_A V} = \frac{M_1}{\rho} c_2. \quad (58)$$

実用上は, 式 (56) で  $x_2$  の代わりに  $b_2$  を使うことが多い。式 (57) により  $K_b \equiv K M_1$  と置くことにして, 1 atm の水の場合,  $T_c^* = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_b = 0.515 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$  である<sup>[39]</sup>。

また, 式 (50) の蒸気圧降下を, 希薄溶液で成り立つ質量モル濃度の式 (57) を用いて書き直すと,

$$\Delta p \simeq p_1^* M_1 b_2 \quad (59)$$

<sup>\*27</sup> 混合溶液において式 (51) は成り立たないこと, すなわち  $\mu_{1 \text{ 液 m}}^* \neq \mu_{1 \text{ 気 m}}^*$  に注意する。

となる。

希薄溶液中の溶質の化学ポテンシャルを、濃度の関数で求めることができる。実在する溶液では、溶質・溶媒分子の相互作用のため、Raoult の法則 (49) の代わりに、次の Henry の法則が成り立っている：

$$p_2 = K_2 x_2 . \quad (60)$$

比例係数  $K_2$  は実験的に決める。 $p_2$  は気相での溶質分子の分圧であり、不揮発性溶質の場合は  $K_2 \rightarrow 0$  とすればよい。溶媒については Raoult の法則に、溶質については Henry の法則に従う溶液を、「理想希薄溶液」という。式 (28) より、

$$\mu_{2m} = \mu_{2m}^{\ominus} + RT \log \left( \frac{p_2}{p^{\ominus}} \right) = \left\{ \mu_{2m}^{\ominus} + RT \log \left( \frac{K_2}{p^{\ominus}} \right) \right\} + RT \log x_2 \quad (61)$$

となる。式 (61) の  $\{\dots\}$  の部分を改めて  $\mu_{2m}^{\ominus}$  と書くことにすると、

$$\mu_{2m} = \mu_{2m}^{\ominus} + RT \log x_2 . \quad (62)$$

あるいは、式 (58) を用いてモル濃度で表すなら

$$\mu_{2m} = \mu_{2m}^{\ominus} + RT \log \left( \frac{c_2}{c^{\ominus}} \right) . \quad (63)$$

慣習的に、基準の濃度を  $c^{\ominus} = 1 \text{ mol/L}$  に選ぶ。ここで  $\mu_{2m}^{\ominus}$  とは、 $x_2 = 1$  又は  $c_2 = 1 \text{ mol/L}$  における実際の溶質の化学ポテンシャルを意味するものではなく、基準の濃度にまで Henry の法則が成り立つと仮定した仮想的な量であることに注意を要する。

理想状態からのずれを考慮する必要がある場合には、溶質の活量を

$$a_2 = \gamma_2 c_2 \quad (64)$$

で定義して、モル濃度  $c_2$  の代わりに使うことがある。 $\gamma_2$  は理想状態からのずれを表すパラメータで、活量係数と呼ばれる。活量係数は濃度に依存する。

## A.6 表面張力

以下では、気体と液体の境界面に限定して議論を進める。液体内部の分子は全方位から分子間力を受けるが、気相に接している表面の分子は上方向から引力が無いので、表面全体には液体内部に引っ張られる力が働いている。これが「表面張力 (surface tension)」であり、単位面積当たりの表面に存在する Gibbs の自由エネルギーとして定義される<sup>\*28</sup>。単位は  $[\text{kg/s}^2] = [\text{N/m}] = [\text{J/m}^2]$ 。

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (A : \text{表面積}). \quad (65)$$

温度が上昇すると分子の熱運動が激しくなるため、表面張力は減少する。水の場合、 $\gamma [\text{mJ/m}^2] = 71.99$  (25 °C)、63.57 (75 °C) である<sup>[39]</sup>。これを表現するものとして、次の Eötvös の式がある<sup>[42]</sup>：

$$\gamma(T) = \left( \frac{M}{\rho} \right)^{-\frac{2}{3}} k(T_c - T) \quad (66)$$

( $M$ : 分子量,  $\rho$ : 液体の質量密度,  $k$ : 比例定数,  $T_c$ : 臨界温度)。

理解の助けのため、表面張力が関与する現象を 3 つ示す。以下では重力や粘性の効果を無視し、特に断らない限り等温変化とする。

<sup>\*28</sup> 単位面積当たりの Helmholtz の自由エネルギーとして定義することもあるが、Gibbs のモデルにおいては表面の体積が 0 であるため、両者に違いは無い<sup>[41]</sup>。

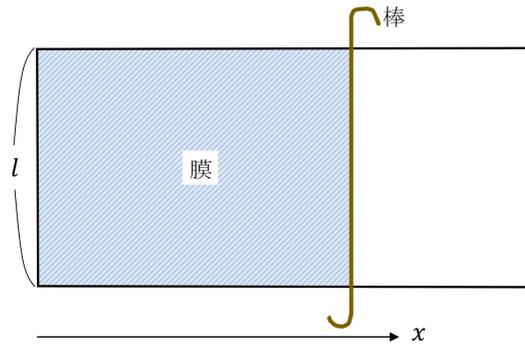


図 A.3: Maxwell の棒の実験.

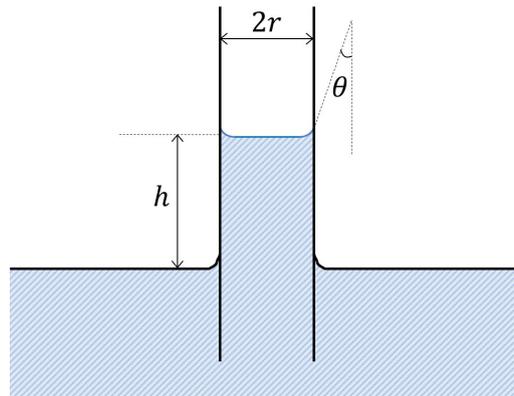


図 A.4: 毛管現象の実験の断面図. 管内部の液体が周囲の水面よりも  $h$  だけ上昇する.

### Maxwell の棒

図 A.3 のような針金の棒に水の膜が張っており、棒は摩擦なしで左右に自由に動くとする。棒を手で固定しなければ、棒に働く左向きの表面張力のために膜は縮む。膜を保持するためには、棒に右向きに  $F$  の力を加える必要がある。

棒を右向きに  $x$  だけゆっくりと動かすのに必要な仕事は  $Fx$  である。このとき表面積の増加分は、膜の表と裏を合わせて  $2lx$  であるから、表面に蓄えられるエネルギーは  $2\gamma lx$  増加する。よって、棒全体に働く力の大きさは

$$F = 2\gamma l \quad (67)$$

となる。このように、 $\gamma$  を単位長さあたりに働く力として解釈することもできる。

### 毛管現象

液体に半径  $r$  の細い円管を差すと、図 A.4 のように管の内側の液面が外側よりも  $h$  だけ上昇する。液体と管が接触している長さは  $2\pi r$  であり、単位長さあたりに表面張力  $\gamma$  が働く。液体の質量密度を  $\rho$ 、接触角を  $\theta$  として、持ち上げられた部分について力のつり合いの式を立てると、

$$2\pi r \cdot \gamma \cos \theta = \rho \cdot \pi r^2 h \cdot g \implies h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho r g}. \quad (68)$$

水やアルコールの場合は、 $\theta \simeq 0$  と近似できる [43].

### 気泡・液滴

境界は球面と仮定して、半径を  $r$ 、内部の圧力を  $p_{\text{in}}$ 、外部の圧力を  $p_{\text{out}}$  とする。系の Helmholtz の自由エネルギー  $F$  は

$$F = F_{\text{in}} + F_{\text{out}} + 4\pi r^2 \gamma \quad (69)$$

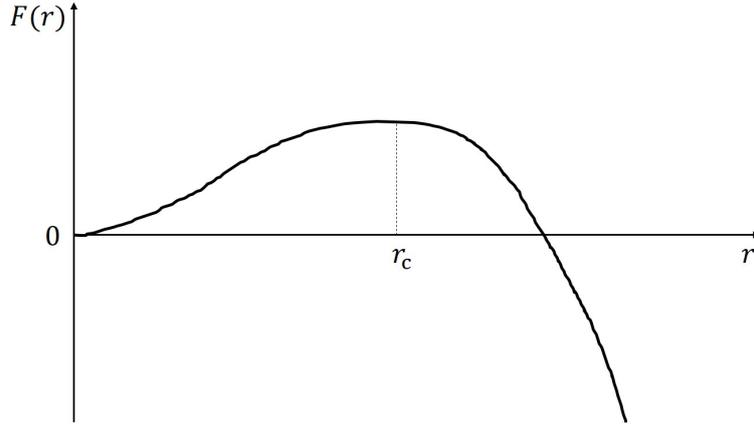


図 A.5: 半径  $r$  と Helmholtz の自由エネルギー  $F$  の関係.  $r = r_c$  が不安定な平衡点となる.

で与えられる (等温変化では  $dT = 0$ ).  $dV_{\text{out}} = -dV_{\text{in}}$ ,  $V_{\text{in}} = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,  $dV_{\text{in}} = 4\pi r^2 dr$  なので,

$$\begin{aligned} dF &= -p_{\text{in}}dV_{\text{in}} - p_{\text{out}}dV_{\text{out}} + 8\pi r\gamma dr \\ &= (p_{\text{out}} - p_{\text{in}}) \cdot 4\pi r^2 dr + 8\pi r\gamma dr. \end{aligned} \quad (70)$$

$F$  を  $r$  の関数としてグラフに表すと, 図 A.5 のようになる ( $F(0) = 0$  に選ぶ). A.2 節で述べたように, 系は  $F$  がより小さい状態へ自発的に変化する. 平衡状態  $r = r_c$  では  $dF = 0$  より,

$$\therefore p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \frac{2\gamma}{r_c}. \quad (71)$$

式 (71) は Laplace 方程式と呼ばれる. つまり気泡・液滴のどちらも, 球面内側の圧力は外側より高い. なお, シャボン玉のような場合には, 膜に表と裏があるので, 圧力差は  $\frac{4\gamma}{r}$  となることに注意する.

ところで, 図 A.5 によると  $r = r_c$  は  $F$  を極大にする点であり, 不安定な平衡が実現される. 気泡に限ると, 平衡状態に摂動が加えられ  $r < r_c$  となれば,  $r \rightarrow 0$  に収縮して気泡は消える. 逆に  $r > r_c$  となれば,  $r \rightarrow \infty$  に膨張して破裂する.  $r_c$  を「臨界半径」と呼ぶ. 定性的には, 新しい相になることのエネルギ利得と, 表面積を増やすためのエネルギー損失の兼ね合いとして理解できる. 式 (71) を代入し,  $F$  の極大値は次の式となる [30]:

$$F(r_c) = -\frac{4}{3}\pi r_c^3(p_{\text{in}} - p_{\text{out}}) + 4\pi r_c^2\gamma = \frac{16\pi\gamma^3}{3(p_{\text{in}} - p_{\text{out}})^2}. \quad (72)$$

不安定さが引き起こす結果として, 図 A.6 のような 2 つのシャボン玉を考える. それぞれ半径  $r_1, r_2$  に膨らませてから, 留め具を外して連結させる. すると,  $r_1 \cong r_2$  ならば変化しない (平衡) が,  $r_1 \neq r_2$  では大きいシャボン玉はさらに大きくなり, 小さいシャボン玉はさらに小さくなる [44]. 半径が小さい方が高い内圧を持っているので, 大きいシャボン玉の視点では, 連結させると  $p_{\text{in}}$  が瞬時に上昇し, 式 (71) によって新しい臨界半径は  $r'_c (< r_c)$  に減少する. その時点での半径は  $r = r_c$  であるから,  $r > r'_c$  となって膨張が進む. 小さいシャボン玉についても同様に説明される.

## A.7 過熱

沸点を超えて加熱しても, 液体が沸騰せずに液相を保つことがある. この現象を, 「過熱 (superheating)」という. 過熱を終了させて気体へ状態変化させるためには, 過飽和 (A.3 節) における凝結核と同様に, 微小な泡の核が形成・成長しなければならない. 一般的に, 液体中の不純物や熱的な揺らぎ, 外部からの刺激が核形成の原因となる.

過熱が安定するのは, 表面張力の効果による. これを調べるために, 純粋な液体中に発生した気泡の圧力を計算する. 図 A.7 のように, 液体の圧力は外部の圧力と等しく  $p_{\text{液}}$ , 気泡内の気体の圧力を  $p_{\text{気}}$ , 気泡は球形

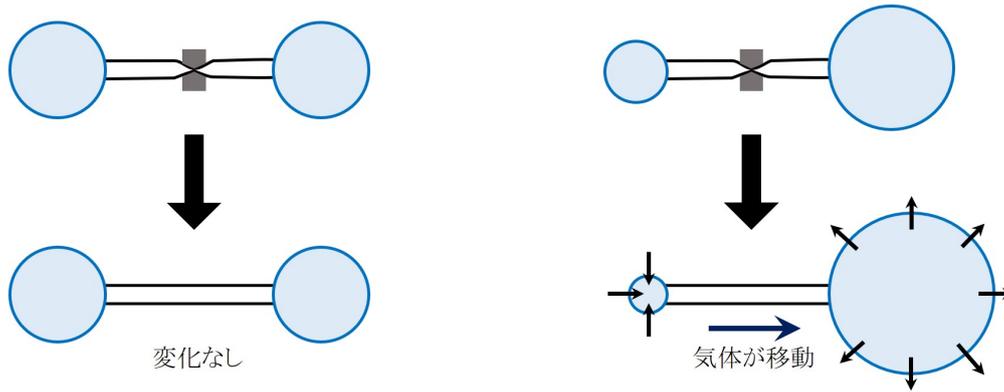


図 A.6: シャボン玉を連結させる実験.

として半径を  $r$  とおく. 温度は共通で  $T$  に保たれている. 各相で 1 mol 当たり<sup>\*29</sup>が占める体積を  $V_m$  とすると, 等温変化における Gibbs-Duhem の式 (24) は

$$Nd\mu = Vdp \implies d\mu_m = V_m dp$$

となる. 液相については

$$d\mu_{\text{液 } m} = V_{\text{液 } m} dp_{\text{液}}, \quad (73)$$

気相については理想気体を仮定し,

$$d\mu_{\text{気 } m} = V_{\text{気 } m} dp_{\text{気}} = \frac{RT}{p_{\text{気}}} dp_{\text{気}} \quad (74)$$

と与えられる. A.4 節で指摘したように, 熱平衡では 2 相の化学ポテンシャルは等しいので,

$$d\mu_{\text{液 } m} = d\mu_{\text{気 } m} \iff V_{\text{液 } m} dp_{\text{液}} = \frac{RT}{p_{\text{気}}} dp_{\text{気}}. \quad (75)$$

平衡を保ったまま, 気泡の半径が  $r$  から  $r \rightarrow \infty$  の状態まで, 式 (75) を積分する.  $r \rightarrow \infty$  は相境界が平面であることを意味しており, このとき  $p_{\text{液}} = p_{\text{気}} = p_{\infty}$  (温度  $T$  における通常の飽和蒸気圧) である.

$$\int_{p_{\text{液}}}^{p_{\infty}} V_{\text{液 } m} dp'_{\text{液}} = \int_{p_{\text{気}}}^{p_{\infty}} \frac{RT}{p'_{\text{気}}} dp'_{\text{気}},$$

$$\therefore V_{\text{液 } m} (p_{\infty} - p_{\text{液}}) = RT \log \frac{p_{\infty}}{p_{\text{気}}}. \quad (76)$$

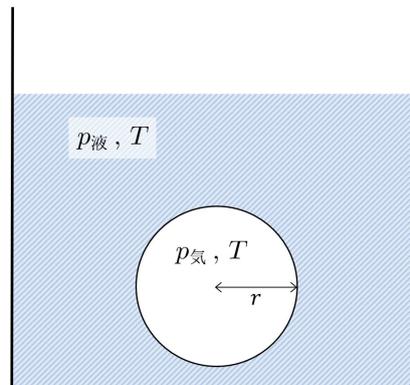


図 A.7: 液体中の気泡.

<sup>\*29</sup>1 mol 当たりの他に, 1 分子当たりや 1 g 当たりでも計算を進めることができる. これらは Avogadro 定数, Boltzmann 定数, 分子量を組み合わせることで変換できる.

ここで、液体の体積変化は無視し、 $V_{\text{液 } m}$  を一定とした。これに Laplace 方程式 (71) を適用する。

$$\frac{2\gamma}{r} = (p_{\infty} - p_{\text{液}}) + (p_{\text{気}} - p_{\infty}) = \frac{RT}{V_{\text{液 } m}} \log \frac{p_{\infty}}{p_{\text{気}}} - (p_{\infty} - p_{\text{気}}). \quad (77)$$

$(p_{\infty} - p_{\text{気}})/p_{\infty} \ll 1$  として  $\log(1 + \epsilon) \simeq \epsilon$  で近似すると、

$$\frac{RT}{V_{\text{液 } m}} \log \frac{p_{\infty}}{p_{\text{気}}} = \frac{RT}{V_{\text{液 } m}} \log \left( 1 + \frac{p_{\infty} - p_{\text{気}}}{p_{\text{気}}} \right) \simeq \frac{RT}{V_{\text{液 } m} p_{\text{気}}} (p_{\infty} - p_{\text{気}}) = \frac{V_{\text{気 } m}}{V_{\text{液 } m}} (p_{\infty} - p_{\text{気}}).$$

よって

$$\frac{V_{\text{気 } m} - V_{\text{液 } m}}{V_{\text{液 } m}} (p_{\infty} - p_{\text{気}}) = \frac{2\gamma}{r}. \quad (78)$$

あるいは、質量密度  $\rho = M/V_m$  ( $M$ : 分子量) を用いて表せば、

$$\frac{\rho_{\text{液}} - \rho_{\text{気}}}{\rho_{\text{気}}} (p_{\infty} - p_{\text{気}}) = \frac{2\gamma}{r}. \quad (79)$$

$V_{\text{気 } m} \gg V_{\text{液 } m}$ ,  $\rho_{\text{気}} \ll \rho_{\text{液}}$  なので、式 (77) の右辺第 2 項を無視した

$$\log \frac{p_{\infty}}{p_{\text{気}}} = \frac{1}{p_{\text{気}}} \frac{V_{\text{液 } m}}{V_{\text{気 } m}} \frac{2\gamma}{r} = \frac{1}{p_{\text{気}}} \frac{\rho_{\text{液}}}{\rho_{\text{気}}} \frac{2\gamma}{r} \quad (80)$$

の形でも使われる。式 (78)~(80) は Kelvin 方程式と呼ばれる [43]。

ここで 1 つ、注意がある。A.6 節の Laplace 方程式は、気泡の組成を問わない。例えば水中に空気を吹き込んだ場合にも、平衡であれば適用できる。それに対し Kelvin 方程式の気泡は、すべて液体が蒸発してできたものでなければならない。

物理的に意味のある解であるためには、 $r \geq 0$  の必要がある。式 (80) の右辺が正であるためには  $p_{\text{気}} < p_{\infty}$ 、さらに Laplace 方程式 (71) を気泡に適用すると  $p_{\text{液}} < p_{\text{気}}$  が分かる。すなわち、 $p_{\text{液}} < p_{\infty}$  にもかかわらず平衡状態が実現することになる。これが過熱の成因である。

液体中に半径  $r_c$  の気泡が生じて平衡状態にあるとき、その圧力  $p_{\text{気}}$  は Laplace 方程式 (71) で液体の圧力  $p_{\text{液}}$  と、Kelvin 方程式で飽和蒸気圧  $p_{\infty}$  と関連付けられる。 $p_{\infty}$  は、式 (45) のように温度  $T$  の関数である。よって、通常の実験では  $p_{\text{液}}$ ,  $T$  を指定し、2 つの方程式を解くことにより、平衡時の  $p_{\text{気}}$  と  $r_c$  が計算できる。式 (71), (79) を微小量  $\rho_{\text{気}}/\rho_{\text{液}}$  の 1 次までで書き直すと、以下の関係になる [45]。

$$p_{\infty} - p_{\text{気}} \simeq \frac{\rho_{\text{気}}}{\rho_{\text{液}}} \frac{2\gamma}{r_c}, \quad (81)$$

$$p_{\text{気}} - p_{\text{液}} = \frac{2\gamma}{r_c}, \quad (82)$$

$$p_{\infty} - p_{\text{液}} \simeq \left( 1 + \frac{\rho_{\text{気}}}{\rho_{\text{液}}} \right) \frac{2\gamma}{r_c}. \quad (83)$$

$p_{\text{液}} (< p_{\infty})$  に保たれた過熱液体中に、何らかのきっかけで圧力  $p_{\text{気}}$ 、半径  $r$  の気泡が形成されたとする。A.6 節の議論を思い出すと、 $r < r_c$  であれば  $r \rightarrow 0$  に収縮して過熱状態が維持され、 $r > r_c$  であれば  $r \rightarrow \infty$  に膨張して沸騰へと至る。ここで、 $r_c$  は式 (83) で与えられる。 $p_{\text{液}}$  が低くなるほど、小さい半径の泡でも耐えられなくなる。

実際の液体では、際限なく  $p_{\text{液}}$  を低くできるわけではない。熱的な揺らぎにより、一定の割合で微小な気泡が生成・消滅を繰り返しているからである。液体中に気泡を作るためには、表面の増加に伴うエネルギーと蒸発熱を供給しなければならない。半径  $r$  の気泡を作るのに必要なエネルギーは、

$$E(r) = F(r) + \frac{4\pi}{3} r^3 \cdot \frac{N_{\text{気}}}{N_A} \Delta_{\text{vap}} H_m \quad (84)$$

と表される<sup>\*30</sup>. 式 (72), (82) を用いると,

$$\begin{aligned} E(r_c) &= F(r_c) + \frac{4\pi}{3} r_c^3 \cdot \frac{N_{\text{気}}}{N_A} \Delta_{\text{vap}} H_m \\ &= \frac{16\pi\gamma^3}{3(p_{\text{気}} - p_{\text{液}})^2} \left[ 1 + \frac{2\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} \frac{p_{\text{気}}}{p_{\text{気}} - p_{\text{液}}} \right]. \end{aligned} \quad (85)$$

よって,  $E(r_c)$  より大きなエネルギーが供給されたとき, 半径  $r_c$  を超える気泡を形成することが可能となり, 過熱状態が壊れる<sup>\*31</sup>. 泡箱の場合は, 荷電粒子のエネルギー損失 (A.9 節を参照) がエネルギーの供給源となる. 液体の熱揺らぎによる場合, 気泡が生成される機会はエネルギーに応じて確率的に与えられる. 文献にもよるが, 例えば次の式が近似的に有効とされる<sup>[47]</sup>:

$$1 = N \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{4\pi r_c^2 \gamma}{3k_B T}\right) \quad (86)$$

( $N$ : 系の全分子数,  $h$ : Planck 定数). これらの理由で, 形成し得る気泡の半径  $r_c$  の最大値が決まっており, それを式 (83) に代入すると,  $p_{\text{液}}$  の下限値を求めることができる.

以上は液体内部で起こる状態変化について考えてきたが, 不純物表面や容器の端といった境界では表面エネルギーが減少し, 状態変化が起こりやすいことが知られている. 詳細は省くが, これについては「不均質核生成」の理論で説明される<sup>[47]</sup>.

過熱状態を作るには, 通常の液相から等温条件下で  $p_{\text{液}}$  を  $p_{\infty}$  以下に減圧する方法と, 定圧条件下で温度を沸点以上に加熱する方法の 2 通りに大別される. これまでは前者の立場で式を導出してきた. 後者の立場へ変換するには, Kelvin 方程式 (80) に Clausius-Clapeyron の式 (45) を組み合わせるとよい<sup>[47]</sup>.

$p_{\text{液}}$  における沸点を  $T_0$  とし, 引き続き系の温度  $T$  における飽和蒸気圧を  $p_{\infty}$  とする.  $p_{\text{液}}$  を一定に保ちながら,  $T$  を  $T_0$  以上に加熱する状況を考える. 式 (45) で, 相境界上の 2 点  $(p_1, T_1), (p_2, T_2)$  を  $(p_{\text{液}}, T_0), (p_{\infty}, T)$  に対応させると,

$$\log\left(\frac{p_{\infty}}{p_{\text{液}}}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \frac{T - T_0}{T T_0}$$

となる. 式 (80) に代入して, 状態方程式を用いると

$$T - T_0 = \frac{\rho_{\text{気}} R T}{p_{\text{気}}} \cdot \frac{T_0}{\rho_{\text{液}} \Delta_{\text{vap}} H_m} \cdot \frac{2\gamma}{r_c} = \frac{2\gamma T_0}{\rho_{\text{液}} \Delta_{\text{vap}} H_m r_c}. \quad (87)$$

これが式 (83) に対応する式である (ただし微小な項  $\rho_{\text{気}}/\rho_{\text{液}}$  を落とした). 温度  $T$  の過熱を保つ上限値もまた, 減圧する場合と同じ議論が成立する.

## A.8 表面吸着

式 (65) より

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \mu_i dN_i. \quad (88)$$

一方で,  $G$  の全微分を考えると

$$dG = Ad\gamma + \gamma dA + N_i d\mu_i + \mu_i dN_i \quad (89)$$

であるから,

$$Ad\gamma = -SdT + Vdp - N_i d\mu_i. \quad (90)$$

これは, Gibbs-Duhem の式 (24) を表面張力がある場合に拡張したものである.

<sup>\*30</sup>  $\Delta_{\text{vap}} H_m$  の圧力依存性が小さいことを A.4 節で確認した.

<sup>\*31</sup> 泡の成長は非常に速いので, 泡が周囲の液体とエネルギーを交換する時間は無いと考えられている<sup>[46]</sup>.

以下では、等温・定圧条件における 2 成分系 ( $i = 1, 2$ ) を考える。成分  $i$  の表面吸着量を、

$$\Gamma_i = \frac{N_i}{A} \quad (91)$$

で定義する。式 (90) は、

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (92)$$

となる。

実際の表面は有限の厚さを持つと考えられるが、Gibbs のモデルにおいては、表面を相を隔てる体積 0 の面として扱う。このとき、表面の選び方には任意性がある。そこで、成分 1 に溶媒、成分 2 に溶質を割り当てて、溶液の表面を  $\Gamma_1 = 0$  を満たす平面とする。式 (92) を書き直すと、

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2}. \quad (93)$$

溶質のモル濃度を  $c_2$  とする。溶質の化学ポテンシャル (63) を微分した

$$d\mu_2 = RT d(\log c_2)$$

を代入すれば、次の Gibbs の吸着等温式が得られる：

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d(\log c_2)} = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\gamma}{dc_2}. \quad (94)$$

より正確には、濃度  $c_2$  の代わりに、理想溶液からのずれを考慮した活量  $a_2$  を用いる。

$\Gamma_2 > 0$  の状態を「正吸着」、 $\Gamma_2 < 0$  の状態を「負吸着」という。食塩などの無機塩は、水溶液中では周りを水分子に取り囲まれている (水和) ため、表面には水和した水分子が現れやすい。溶質は表面を遠ざける結果となり、 $\Gamma_2 < 0$  に該当し、濃度上昇につれて表面張力は増加する。反対にエタノールなどの短鎖アルコール類は、疎水基を水から離すために表面に集まる傾向がある。従って  $\Gamma_2 > 0$  に該当し、濃度上昇につれて表面張力は減少する<sup>[39]</sup>。

親水基と疎水基を持ち、できる限り表面に集まろうとする物質を、「界面活性剤 (surfactant)」という。親水基の構造によって、イオン性と非イオン性に分類される。疎水基としては長いアルキル基をもつことが多い。界面活性剤を水に加えていくと、疎水基を空気側に向けて表面に集まり、少量でも激しく表面張力が減少する。その後表面が埋め尽くされると、疎水基どうしを内側に向けたミセルを形成し始め、コロイド溶液となる。このときの濃度を、「臨界ミセル濃度: CMC (critical micelle concentration)」という。CMC 以上の濃度では、新たに加えられた界面活性剤はミセル形成に使われ、表面吸着量は増えないので、表面張力は一定値をとる<sup>\*32</sup>。

液体中における界面活性剤の働きを図 A.8 に、濃度  $c$  による表面張力  $\gamma$  の典型的な変化を図 A.9 に示す<sup>[39]</sup>。

\*32 一見すると式 (94) と矛盾しているように思われるが、濃度  $c_2$  を活量  $a_2$  に置き換えた式では妥当である (式 (64) 参照)。CMC 以上では  $a_2$  が一定となる。

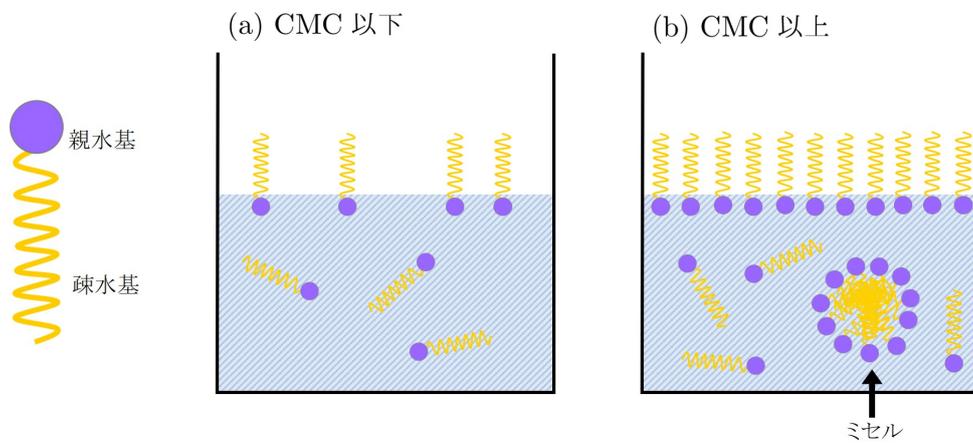


図 A.8: 界面活性剤の模式図.

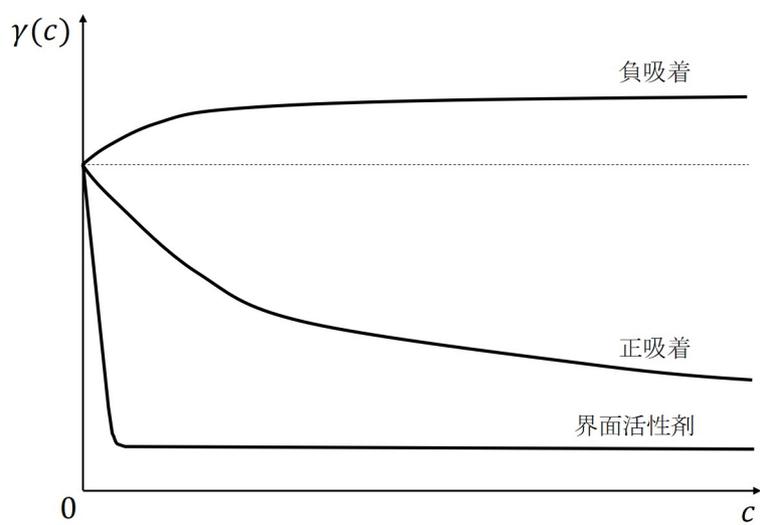


図 A.9: 表面張力  $\gamma$  と濃度  $c$  の関係.

## A.9 物質中の荷電粒子

荷電粒子は物質を構成する原子が持つ電子と相互作用を行い、エネルギーが減少する。電子より重い荷電粒子が電離によって失うエネルギーは、次の Bethe-Bloch の式で計算できる [48]。高エネルギー領域では、制動放射によるエネルギー損失も加わる。

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_A r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{\beta^2} \left[ \log \left( \frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{\max}}{I} - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right) \right]. \quad (95)$$

$r_e$ : 古典電子半径	$c$ : 光速
$m_e$ : 電子の静止質量	$\beta$ : $\beta = \frac{v}{c}$
$\rho$ : 物質の質量密度	$\gamma$ : $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$
$Z$ : 物質原子の陽子数	$W_{\max}$ : 1 衝突の最大エネルギー移行
$A$ : 物質原子の質量数	$I$ : 平均励起エネルギー
$z$ : 入射粒子の電荷/ $e$	$\delta$ : 密度補正
$v$ : 入射粒子の速度	$C$ : 殻補正

$\alpha$  線は大きな電離作用を持つため、透過能力が小さく容易に遮蔽される。5 MeV の  $\alpha$  線のと看、空気中の到達距離は 4 cm 程度、水中では 30  $\mu\text{m}$  程度である [49]。

宇宙空間には、陽子をはじめとする高エネルギーの一次宇宙線が飛び交っている。それが地球の大気と衝突し、 $\pi$  中間子や K 中間子を発生させる。 $\pi$  中間子は以下のように崩壊し、主に  $\mu$  粒子 (静止質量  $m_\mu = 105.658$  MeV) が二次宇宙線として地表に降り注ぐ。

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu, \quad \pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu.$$

地表における  $\mu$  粒子のエネルギーを平均 4 GeV [50] として Bethe-Bloch の式で計算すると、水中のエネルギー損失は 1.9 MeV/cm と見積もられる [48]。

エネルギーが  $h\nu \sim$  数 MeV の  $\gamma$  線と物質が相互作用するとき、光電効果と Compton 散乱が主要である [48]。

光電効果は原子全体が光子のエネルギーを受け取り、束縛電子がエネルギーを持って飛び出す。放出された電子が持つ運動エネルギーは、次式で与えられる：

$$T = h\nu - B. \quad (96)$$

$B$  は電子の束縛エネルギーであり、 $B \sim$  数 eV 程度なのでほとんど無視してよい。エネルギー  $h\nu$  が大きくなるほど、反応断面積は減少する。

Compton 効果は、静止した電子 (束縛エネルギーは無視) に光子を入射した弾性衝突として理解できる。相対論的なエネルギー・運動量保存則を解くことにより、散乱後の電子の運動エネルギーは、

$$T = h\nu \frac{\xi(1 - \cos\theta)}{1 + \xi(1 - \cos\theta)}, \quad \xi \equiv \frac{h\nu}{m_e c^2} \quad (97)$$

となる。ここで、散乱後の光子が入射軸と成す角を  $\theta$  とした。 $T$  の最大値は  $\theta = \pi$  のときで、

$$T_{\max} = h\nu \frac{2\xi}{1 + 2\xi} \quad (98)$$

で与えられる。

## 付録B 単位換算

数値は文献<sup>[32]</sup>による。

### 温度

$$T [^{\circ}\text{C}] \equiv T [\text{K}] - 273.15$$

1 atm における水の沸点: 99.974 °C , 融点: 0.00 °C

### 圧力

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$$

$$1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} \equiv 101325 \text{ Pa}$$

$$760 \text{ mmHg} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 1 \text{ atm}$$

$$p [\text{PaG}] = p [\text{Pa}] - 101325 \text{ }^{*33}$$

以上の式を元に, 図 B.1 の圧力換算表を作成した。

---

<sup>\*33</sup>正確にはゲージ圧は測定環境の圧力を 0 PaG とするべきだが, 大気圧の変動を無視して, 本レポートでは常に 1 atm を基準として用いることにする。

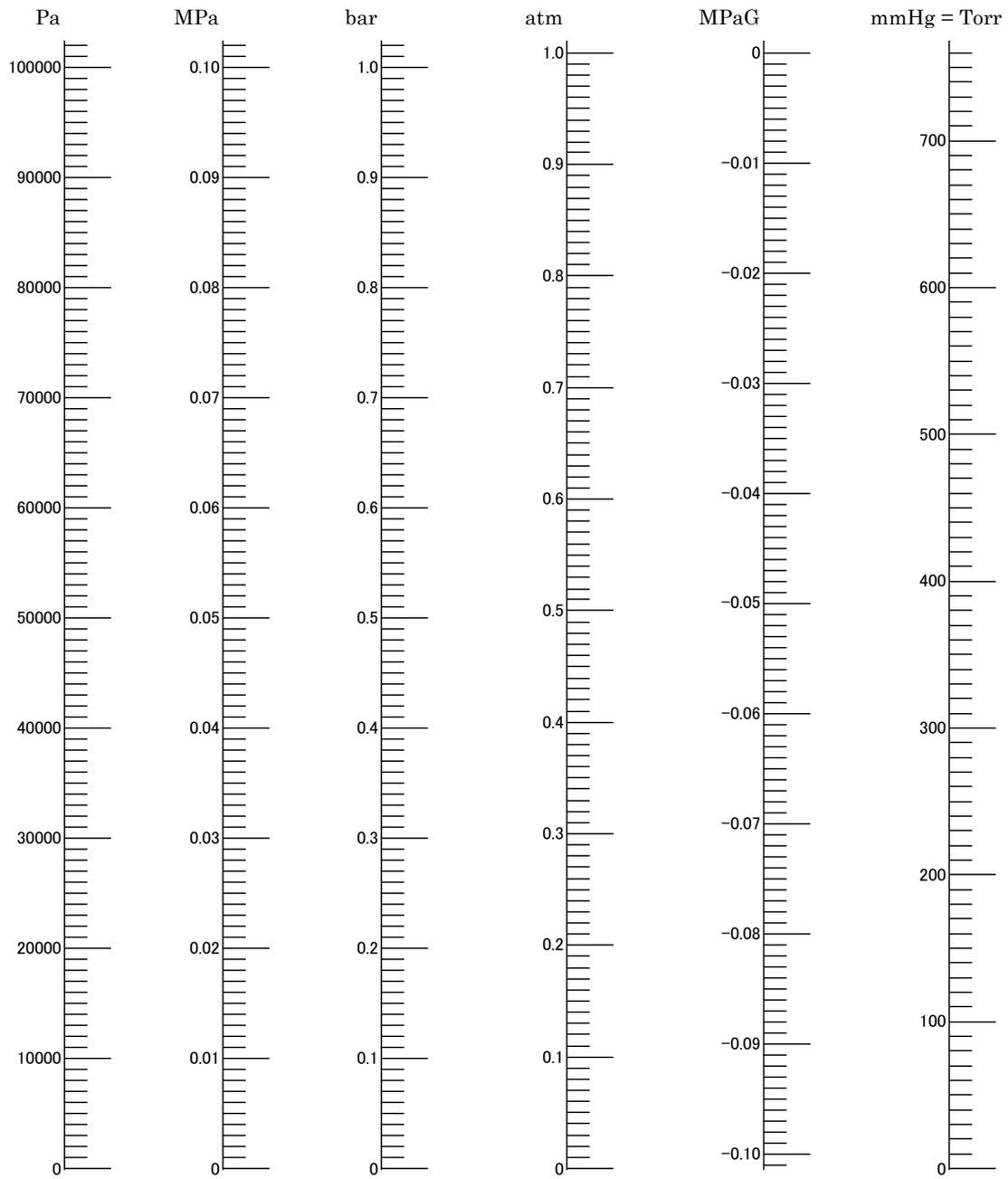


图 B.1: 压力换算表.

## 付録C 実験データ

実験 2(4.2 節) で測定した 65 °C を開始温度とする水道水の温度変化を, 表 C.1 に示す.

実験 9(4.9 節) で測定した 85 °C を開始温度とする水道水の温度変化を表 C.2 に<sup>\*34</sup>, 片栗粉を加えた蒸留水の温度変化を表 C.3 に示す.

表 C.1: 水道水の温度変化 (常圧).

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
0:00	65.0	65.0	65.0
0:10	64.0	63.9	64.0
0:20	63.2	63.0	63.2
0:30	62.4	62.4	62.8
0:40	61.8	61.9	62.0
0:50	61.0	61.2	61.4
1:00	60.5	60.8	60.9
1:10	59.9	60.1	60.2
1:20	59.1	59.9	59.8
1:30	58.6	59.2	59.1
1:40	58.1	58.8	58.5
1:50	57.7	58.4	58.0
2:00	57.1	57.9	57.6
2:10	56.7	57.3	57.2
2:20	56.2	57.0	56.9
2:30	55.9	56.5	56.1
2:40	55.2	56.0	55.8
2:50	54.9	55.6	55.3
3:00	54.5	55.2	55.0
3:10	54.0	54.9	54.6
3:20	53.8	54.5	54.2
3:30	53.2	54.0	53.9
3:40	53.0	53.8	53.4
3:50	52.6	53.4	53.0
4:00	52.2	53.1	52.8
4:10	51.9	52.8	52.2
4:20	51.6	52.5	52.0
4:30	51.2	52.1	51.6
4:40	51.0	51.9	51.2
4:50	50.7	51.4	50.9
5:00	50.4	51.1	50.7
5:10	50.1	50.9	50.2
5:20	49.8	50.5	50.0

<sup>\*34</sup>表 C.2 の 1 度目の 7 個のデータについて,  $\frac{1}{10}$  °C を記録し損ねた.

(表 C.1 続き)

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
5:30	49.4	50.2	49.8
5:40	49.1	50.0	49.3
5:50	48.9	49.7	49.0
6:00	48.6	49.3	48.8
6:15	48.1	49.0	48.4
6:30	47.8	48.5	48.0
6:45	47.3	48.0	47.4
7:00	47.0	47.7	47.0
7:15	46.5	47.3	46.6
7:30	46.1	46.9	46.2
7:45	45.8	46.5	46.0
8:00	45.4	46.1	45.5
8:30	44.8	45.3	44.9
9:00	44.0	44.9	44.0
9:30	43.4	44.2	43.3
10:00	42.9	43.5	42.8
10:30	42.2	42.9	42.0
11:00	41.7	42.3	41.6
11:30	41.1	41.7	41.0
12:00	40.6	41.0	40.3
12:30	40.0	40.6	39.9
13:00	39.6	40.1	39.2

表 C.2: 水道水の温度変化 (常圧, 高温).

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
0:00	85.0	85.0	85.0
0:10	83	82.1	81.6
0:20	81	80.5	79.9
0:30	80	78.9	78.2
0:40	78	77.3	77.0
0:50	77	76.2	75.9
1:00	76	75.2	74.8
1:10	75	74.4	73.7
1:20	73.5	72.8	72.8
1:30	72.8	71.8	71.7
1:40	71.7	70.9	70.9
1:50	70.9	70.0	70.1
2:00	70.0	69.0	69.2
2:10	69.2	68.3	68.5
2:20	68.5	67.6	67.9
2:30	67.6	66.8	67.3
2:40	67.0	66.1	66.5
2:50	66.3	65.5	66.0
3:00	65.7	65.0	65.3

(表 C.2 続き)

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
3:10	64.9	64.2	64.8
3:20	64.4	63.8	64.2
3:30	63.8	63.0	63.8
3:40	63.2	62.7	63.2
3:50	62.8	61.9	62.7
4:00	62.0	61.5	62.2
4:10	61.6	61.0	61.6
4:20	61.0	60.6	61.0
4:30	60.7	60.1	60.7
4:40	60.1	—	60.2
4:45	—	59.5	—
4:50	59.7	—	59.9
5:00	59.0	58.9	59.4
5:10	58.7	—	59.0
5:15	—	58.3	—
5:20	58.2	—	58.5
5:30	57.6	57.6	58.0
5:40	57.0	—	57.7
5:45	—	57.0	—
5:50	56.4	—	57.2
6:00	55.8	56.4	56.9
6:10	55.3	—	—
6:15	—	—	56.3
6:20	55.0	—	—
6:30	54.4	55.4	55.8
6:40	54.0	—	—
6:45	—	—	55.1
6:50	53.7	—	—
7:00	53.2	54.3	54.7
7:15	52.6	—	54.1
7:30	51.9	53.3	53.8
7:45	51.5	—	53.2
8:00	51.0	52.2	52.9
8:15	50.2	—	52.4
8:30	50.0	51.5	52.0
8:45	49.7	—	51.6
9:00	49.1	50.6	51.0
9:15	48.6	—	—
9:30	48.2	49.8	50.2
9:45	48.0	—	—
10:00	47.2	48.9	49.5
10:15	47.0	—	—
10:30	46.5	48.0	48.9
10:45	46.2	—	—
11:00	45.8	47.3	48.0

(表 C.2 続き)

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
11:15	45.4	—	—
11:30	44.9	46.7	47.5
11:45	44.6	—	—
12:00	44.3	46.0	46.8
12:30	43.9	45.2	46.1
13:00	43.0	44.7	45.5
13:30	42.4	44.1	44.9
14:00	41.8	43.6	44.3
14:30	41.3	43.0	43.9
15:00	40.9	42.5	43.3
15:30	40.2	42.0	42.8
16:00	39.8	41.6	42.1

(— は測定せず)

表 C.3: 片栗粉を溶かした蒸留水の温度変化 (常圧, 高温).

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
0:00	85.0	85.0	85.0
0:10	82.4	83.3	83.0
0:20	81.0	82.2	81.3
0:30	79.8	81.1	80.0
0:40	78.6	80.1	78.8
0:50	77.8	79.2	77.8
1:00	76.9	78.3	77.0
1:10	76.0	77.5	76.2
1:20	75.4	76.9	75.5
1:30	74.8	76.2	74.9
1:40	74.3	75.6	74.0
1:50	73.6	75.0	73.6
2:00	73.0	74.3	73.0
2:10	72.5	73.9	72.6
2:20	72.0	73.3	72.1
2:30	71.4	72.8	71.7
2:40	71.0	72.2	71.3
2:50	70.7	71.8	70.8
3:00	70.1	71.3	70.4
3:10	69.8	71.0	70.0
3:20	69.3	70.5	69.6
3:30	68.9	70.0	69.3
3:40	68.5	69.7	68.9
3:50	68.0	69.2	68.5
4:00	67.7	68.9	68.1
4:10	67.3	68.5	67.8
4:20	67.0	68.0	67.5
4:30	66.6	67.7	67.1

(表 C.3 続き)

経過時間 [分:秒]	1 度目 [°C]	2 度目 [°C]	3 度目 [°C]
4:40	66.2	67.2	66.8
4:50	65.9	67.0	66.4
5:00	65.4	66.7	66.0
5:15	64.9	66.0	65.5
5:30	64.3	65.5	65.0
5:45	63.9	65.0	64.5
6:00	63.4	64.6	64.1
6:15	63.0	64.0	63.7
6:30	62.5	63.7	63.3
6:45	62.0	63.1	62.8
7:00	61.6	62.8	62.2
7:15	61.0	62.2	61.9
7:30	60.6	61.8	61.4
7:45	60.1	61.2	61.0
8:00	59.8	61.0	60.6
8:30	59.1	60.0	59.8
9:00	58.0	59.2	59.0
9:30	57.2	58.4	58.1
10:00	56.5	57.5	57.3
10:30	55.8	56.9	56.5
11:00	55.0	56.0	55.9
11:30	54.3	55.3	55.1
12:00	53.7	54.5	54.5
12:30	53.0	53.9	53.8
13:00	52.2	53.1	53.0
13:30	51.6	52.4	52.3
14:00	51.0	51.8	51.8
14:30	50.3	51.0	51.0
15:00	49.9	50.5	50.5
15:30	49.1	50.0	49.9
16:00	48.6	49.2	49.2

## 参考文献

- [1] 環境科学技術研究所 HP 「環境研ミニ百科 霧箱のはなし」  
([http://www.ies.or.jp/publicity-j/mini/2006\\_07.pdf](http://www.ies.or.jp/publicity-j/mini/2006_07.pdf))
- [2] Nobel Prize Organisation “C. T. R. Wilson”  
(<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1927/wilson/biographical/>)
- [3] Wilson C. T. R. “On an expansion apparatus for making visible the tracks of ionising particles in gases and some results obtained by its use,” *Proc. R. Soc. Lond. A.* 87, 595 (1912).
- [4] Carl D. Anderson “The Positive Electron,” *Phys. Rev.* 43, 491-494 (1933).
- [5] Nobel Prize Organisation “Patrick M. S. Blackett”  
(<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1948/blackett/biographical/>)
- [6] Joerg Wotschack (CERN) “Muon Detection” ([https://indico.cern.ch/event/294651/sessions/55921/attachments/552024/760647/ESIPAP\\_Lecture1.pdf](https://indico.cern.ch/event/294651/sessions/55921/attachments/552024/760647/ESIPAP_Lecture1.pdf))
- [7] G. D. Rochester & C. C. Butler “Evidence for the Existence of New Unstable Elementary Particles,” *Nature* 160, 855-857 (1947).
- [8] 坂内忠明 「霧箱の歴史」『放射線教育』第3巻第1号, 4-17 (2000).
- [9] 高エネルギー加速器研究機構 HP 「写真乾板でみる原子核破碎」  
(<https://www2.kek.jp/ja/newskek/2006/julaug/HIMAC.html>)
- [10] 丹羽公雄 「放射線計測における写真乾板」『日本写真学会誌』67巻6号, 561-568 (2004).
- [11] Nobel Prize Organisation “Cecil Powell”  
(<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1950/powell/facts/>)
- [12] 高エネルギー加速器研究機構 監修 『KEK 物理学シリーズ1 素粒子物理学』共立出版 (2012).
- [13] 堀越源一 「泡箱」『真空』9巻9号, 344-353 (1966).
- [14] Donald A. Glaser “Some Effects of Ionizing Radiation on the Formation of Bubbles in Liquids,” *Phys. Rev.* 87, 665 (1952).
- [15] Donald A. Glaser “Progress report on the development of bubble chambers,” *Nuovo Cim* 11, 361-368 (1954).
- [16] Donald A. Glaser “Bubble Chamber Tracks of Penetrating Cosmic-Ray Particles,” *Phys. Rev.* 91, 762-763 (1953).
- [17] Lawrence W. Jones “Donald Arthur Glaser,” *Physics Today*, 66(10), 66-67 (2013).
- [18] Nobel Prize Organisation “Donald A. Glaser”  
(<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1960/glaser/biographical/>)

- [19] Nobel Prize Organisation “Luis Alvarez”  
(<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1968/alvarez/facts/>)
- [20] CERN HP “Gargamelle” (<https://home.cern/science/experiments/gargamelle>)
- [21] CERN HP “Archives of Big European Bubble Chamber, BEBC”  
([http://library.cern/archives/CERN\\_archive/guide/experimental\\_physics/SPS/isabebc](http://library.cern/archives/CERN_archive/guide/experimental_physics/SPS/isabebc))
- [22] V. E. Barnes et al. “Observation of a Hyperon with Strangeness Minus Three,” *Phys. Rev. Lett.* 12, 204-206 (1964).
- [23] CERN HP “Forty years of neutral currents”  
(<https://home.cern/news/news/physics/forty-years-neutral-currents>)
- [24] Symmetry Magazine HP “Weak neutral current”  
(<https://www.symmetrymagazine.org/article/august-2009/weak-neutral-current>)
- [25] Giorgio Giacomelli “Introduction to the Workshop ‘30 years of bubble chamber physics’ ”  
arXiv:physics/0604152v2 [physics.hist-ph] (2006).
- [26] Claus Grupen & Boris Shwartz, *Particle Detectors*, Cambridge University Press (2008).
- [27] W. J. Bolte et al. “A bubble chamber for dark matter detection (the COUPP project status),” *J. Phys.: Conf. Ser.*, 39, 126-128 (2006).
- [28] D.V.Jordan et al. “Neutron detection via bubble chambers,” *Applied Radiation and Isotopes*, 63, 645-653 (2005).
- [29] Y. Kondo “100%成功する霧箱の作り方,” *Annual reports by Science and Technology Research Institute*, 30, 21-29 (2018).
- [30] D. Konstantinov, W. Homs, J. Luzuriaga et al. “How Does a Bubble Chamber Work ?,” *Journal of Low Temperature Physics*, 113, 485490 (1998).
- [31] David C.Rham, *Bubble Chambers for Nuclear Physics Experiments*, Dept. of Physics, University of Michigan (1956).
- [32] 国立天文台 編『理科年表 2020』丸善出版 (2019).
- [33] 日本化学会 編『改訂 4 版 化学便覧基礎編』丸善 (1993).
- [34] 日本女子大学数物科学科 HP 「霧箱」  
(<http://mcm-www.jwu.ac.jp/~physm/buturi17/kiribako/jikkenn.htm>)
- [35] 京都大学理学部 2012 年度物理科学課題研究 P2 レポート 「霧箱の作成および霧箱を用いた陽電子の観測」 (<https://www-he.scphys.kyoto-u.ac.jp/member/nanjo/P2/CloudChamber/P2.2012.CloudChamber.pdf>)
- [36] 農畜産業振興機構 HP 「でん粉の適材適所」  
(<https://www.alic.go.jp/starch/japan/arekore/201001-01.html>)
- [37] 自然科学観察コンクール第 46 回中学校の部 秋山仁特別賞 「あんかけはなぜ冷めにくいのか?」  
(<https://www.shizecon.net/award/detail.html?id=41>)
- [38] 京都大学工学研究科 高木郁二教授 HP 「真空のページ」  
(<http://www.nucleng.kyoto-u.ac.jp/people/ikuji/edu/vac/index.html>)

- [39] 青木宏光, 長田俊治, 橋本直文, 三輪嘉尚 『Innovated 物理化学大義』 京都廣川書店 (2009).
- [40] Peter Atkins, Julio de Paula 著, 千原英昭, 中村亘男 訳 『アトキンス物理化学 (上) 第 8 版』 東京化学同人 (2009).
- [41] Láng G.G. “Basic interfacial thermodynamics and related mathematical background,” *ChemTexts*, 1, 16 (2015).
- [42] 井本稔 『表面張力の理解のために』 高分子刊行会 (1993).
- [43] 小野周 『表面張力』 共立出版 (1997).
- [44] 日本ガイシ株式会社 HP 「NGK サイエンスサイト」  
(<https://site.ngk.co.jp/lab/no103/index.html>)
- [45] A.G.Tenner “Nucleation in bubble chambers,” *Nuclear Instruments and Methods*, 22, 1-42 (1963).
- [46] M.C.Ghilea, D.D.Meyerhofer, T.C.Sangster “Neutron-induced nucleation inside bubble chambers using Freon 115 as the active medium,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 648, 210-217 (2011).
- [47] Robert Cole “Boiling Nucleation,” *Advance in Heat Transfer*, 10, 85-166 (1974).
- [48] William R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer (1994).
- [49] United States Nuclear Regulatory Commission “Interaction of Charged Particles With Matter”  
(<https://www.nrc.gov/docs/ML1122/ML11229A666.pdf>)
- [50] Particle Data Group “MUON STOPPING POWER AND RANGE TABLES 10 MeV—100 TeV”  
([pdg.lbl.gov/2019/AtomicNuclearProperties/adndt.pdf](http://pdg.lbl.gov/2019/AtomicNuclearProperties/adndt.pdf))