

# 二色レーザー誘起蛍光法を用いた液滴一周囲流体間の 熱移動特性および液滴挙動の同時計測の試み

東京学芸大学 教育学部 自然科学系 技術・情報科学講座 技術科学分野

望月 高昭

## 1. はじめに

非混合性の二液体の一方を液滴の形で他方（周囲液体）と接触させ、二液体間において熱移動を行わせる装置が広く使用されている<sup>1)</sup>。これら装置では、その性能把握のために液滴一周囲流体間の熱移動特性を知ることが必要とされる。その際、当該熱移動特性のメカニズムの解釈のため、液滴の挙動の把握が必要となることがある（例えば参考文献 2, 3）。

「蛍光強度の温度依存性を有する蛍光物質（以下、温度依存性蛍光物質）」および「温度依存性を有さない蛍光物質（以下、温度非依存性蛍光物質）」を溶解させた液体を考える。同液体を単一波長のレーザー光で励起した場合、二種類の蛍光物質より異なる波長の蛍光が放出される。これらが発する蛍光の光量（以下、蛍光量）の比より液体の温度を非接触測定する方法を2-color Laser Induced Fluorescent（二色レーザー誘起蛍光法；以下、2c-LIF）と呼ぶ（例えば参考文献 4, 5）。2c-LIFは、温度非依存性蛍光物質が発する蛍光を参照光として温度依存性蛍光物質が発する蛍光を評価するため、「励起光の時間的・空間的な強度変化」や「温度分布に起因する流体中の屈折率分布」の蛍光測定への影響が小さいなどの特徴を持つ。

2c-LIFを用いた液滴温度の非接触測定は、既に複数の研究グループにより試みられている（例えば参考文献 6-10）。これらは、検出器としてカメラを用いたもの（例えば参考文献 6-8）、検出器として光電子増倍管（以下、PMT）を用いたもの（例えば参考文献 9, 10）に大別される。これらについて順次述べていく。

Dunandら<sup>6)</sup>は二台の光子検出CCDカメラを、Ulrichら<sup>7)</sup>は二台のsCMOSカメラを、Chazeら<sup>8)</sup>は二台のCCDカメラを受光部として使い、2c-LIFによる液滴の温度測定を実施している。これらカメラによる測定は、温度分布と挙動を同時に得ることができる利点を持つ。しかしながら「見かけ上のカメラの感度を上げるために撮影時の露光時間を長くする（撮影速度が遅くなる場合あり）」、「蛍光測定時のノイズを低減するため画像素子の4ピクセルを纏めて1ピクセルと見なして処理する（画像の実質的な解像度が低下）」、「カメラにより測定される蛍光量と温度の相関関係が線形にならないため、温度-蛍光量間のキャリブレーションに手間が掛かる」、「画像解析の際、2台のカメラから得られる画像上の位置を同定する必要がある」などの欠点を持つ。

PMTを用いた検討は、F. Lemoine (CNRS)の研究グループにより、液滴内の温度分布測定など、直径1 mm未満の液滴を主な対象として「精緻な光学系を用いた検討」が数多く実施されている（例えば参考文献9, 10）。ハイスピードカメラによる現象の観察が並行して実施された

検討も存在する<sup>10)</sup>。しかしながら，現象観察と温度測定が同時に実施された例は管見のかぎり存在しない。

液滴－周囲液体間における熱移動特性の評価のみに限定した場合，必ずしも液滴内の温度分布の把握は必要無く，液滴内の混合平均温度の把握で十分な場合も多い。本研究においては，「2c-LIFによる液滴内の混合平均温度測定」と「高速度カメラによる液滴の挙動把握」を同時に実施することを試みる。

## 2. 2c-LIF による計測結果と液滴内混合平均温度

蛍光物質がモル濃度  $c$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) で溶解した希薄溶液を考える。同溶液で満たされた長さ  $L$  (m) のセルに強度  $I_0$  ( $\text{W m}^{-2}$ ) の光が入射し，セルを通過し強度  $I$  の光となる場合， $I$  と  $I_0$  の間には，Lambert-Beer の法則より

$$I = I_0 [1 - (\ln 10) \varepsilon c L] \quad (1)$$

( $\varepsilon$ : モル吸光係数 ( $\text{L mol}^{-1} \text{m}^{-1}$ )， $\ln$  は自然対数) が近似的に成立する。ここで量子収率を  $\phi$  (－) とすると光路長  $L$  内において生じる蛍光の強度  $F$  ( $\text{W m}^{-2}$ ) は

$$F = k \phi (I_0 - I) \quad (2)$$

$k$  は定数 (－) と表現される。

式(2)に式(1)を代入すると

$$F = k' \varepsilon \phi c L I_0 \quad (3)$$

を得る。ただし  $k' \equiv (\ln 10) k$  とした。

図1のような光の入射位置から距離  $l$  (m) の位置に存在する微小体積 (断面積  $\Delta A$  ( $\text{m}^2$ )， $l$  方向の長さ  $\Delta l$ ，体積  $\Delta V$  ( $\text{m}^3$ )) について考える。

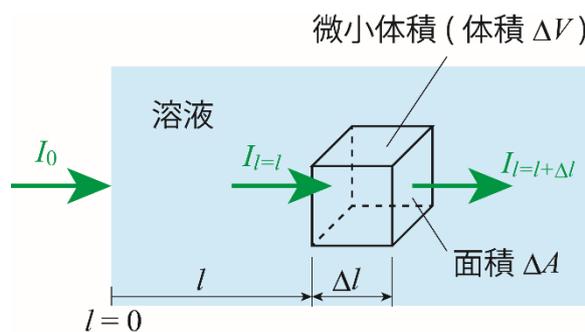


図1. 検査体積における吸光

式(1)より微小体積への入射光強度  $I_{l=l}$  は，

$$I_{l=l} = I_0 [1 - (\ln 10) \varepsilon c l] \quad (4)$$

微小体積通過後の強度  $I_{l=l+\Delta l}$  は，

$$I_{l=l+\Delta l} = I_0 [1 - (\ln 10) \varepsilon c (l + \Delta l)] \quad (5)$$

と表現される。

式(2)の  $F$  は光路長  $L$  内において単位時間・単位面積あたりに生じる蛍光の光量であることから、微小面積  $\Delta A$ 、光路長  $\Delta l$  の領域内における単位時間あたりの蛍光量は

$$F\Delta A = k'\phi(I_{l=l} - I_{l=l+\Delta l})\Delta A \quad (6)$$

と書くことができる。式(6)に式(4)、(5)を代入すると、

$$F\Delta A \approx k'\phi\epsilon c\Delta VI_0 \quad (7)$$

を得る ( $\Delta V = \Delta A\Delta l$ )。Kubin & Fletcher<sup>11)</sup> は本研究で使用する温度依存性蛍光物質であるローダミン B の量子効率の温度依存性について検討している。本研究とは溶液の環境が異なるが、Kubin & Fletcher<sup>11)</sup> の Fig.1 に基づき、ある温度  $T$  (°C) における量子収率  $\phi$  について

$$\phi = \phi_0 + C(T_0 - T) \quad (8)$$

(ただし  $\phi_0$ ,  $T_0$ ,  $C$  は定数とする) を仮定すると共に、同式の両辺に  $k'\epsilon c\Delta VI_0$  を乗ずると、

$$k'\epsilon c\Delta VI_0\phi = k'\epsilon c\Delta VI_0[\phi_0 + C(T_0 - T)]. \quad (9)$$

式(9)の両辺を液滴の体積  $V$  にわたって積分すると、

$$\iiint_V k'\epsilon c I_0 \phi dV = \iiint_V k'\epsilon c I_0 [\phi_0 + C(T_0 - T)] dV. \quad (10)$$

$k'$ ,  $\epsilon$ ,  $c$ ,  $I_0$  が一定であると仮定すると共に、両辺を液滴の体積  $V$  で除すると

$$\begin{aligned} \iiint_V k'\epsilon c I_0 \phi dV / V &= C_0 - k'\epsilon c I_0 C \iiint_V T dV / V \\ F_m &= C_0 - k'\epsilon c I_0 C T_m \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、 $C_0 = k'\epsilon c I_0 (\phi_0 + CT_0)$ ,

$F_m = \iiint_V k'\epsilon c I_0 \phi dV / V$  : 測定された液滴内の蛍光量の体積平均。

右辺の  $\iiint_V T dV / V$  は、 $T_m \equiv \iiint_V \rho c_p T dV / (\rho c_p V) = \iiint_V T dV / V$  より、液滴の密度  $\rho$  ( $\text{kg m}^{-3}$ ) および定圧比熱  $c_p$  ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) が一定の場合における液滴内の混合平均温度  $T_m$  を表す。

量子収率  $\phi$  が温度  $T$  への依存性を有しない温度非依存性蛍光物質では、式(7)、(8)に代わり、

$$F''\Delta A = k''\phi\epsilon''c''\Delta VI_0 \quad (12)$$

$$\phi = \phi_c \quad (13)$$

( $c''$ ,  $F''$ ,  $k''$ ,  $\epsilon''$ ,  $\phi_c$  は、それぞれ当該蛍光物質の  $c$ ,  $F$ ,  $k'$ ,  $\epsilon$ ,  $\phi$  とする。ただし  $\phi_c$  は一定値) が成立する。式(13)の両辺に  $k''\epsilon''c''\Delta VI_0$  を乗ずると、

$$k''\epsilon''c''I_0\phi\Delta V = k''\epsilon''c''I_0\phi_c\Delta V. \quad (14)$$

$k''$ ,  $\epsilon''$ ,  $c''$ ,  $I_0$  が一定であると仮定すると共に、液滴の体積  $V$  に渡り積分すると、

$$k''\epsilon''c''I_0 \iiint_V \phi dV = k''\epsilon''c''I_0\phi_c V \quad (15)$$

$$F_m'' = C'' \quad (16)$$

(ただし、 $F_m'' = \iiint_V k''\epsilon''c''I_0\phi dV / V$ ,  $C'' = k''\epsilon''c''I_0\phi_c$ ) を得る。

式(11)を式(16)により除すると、2つの蛍光物質の体積平均の蛍光量比と液滴内の混合平均温度の関係

$$\bar{F}_m \equiv F_m/F_m'' = C_0/C'' - k'\varepsilon c I_0 C T_m / C'' \quad (17)$$

を得る．ただし，2つの蛍光物質は同一液滴内に存在するため， $\bar{F} \equiv F_t/F_t'' = F_m V / (F_m'' V) = \bar{F}_m$

( $F_t$ ：液滴内において温度依存性蛍光物質が発する蛍光量の総和， $F_t''$ ：液滴内において温度非依存性蛍光物質が発する蛍光量の総和) が成立する．

時刻  $t = t_1$  における  $\bar{F}$ ， $T_m$  を  $\bar{F}_{t1}$ ， $T_{m,1}$ ，時刻  $t = t_2$  における値を  $\bar{F}_{t2}$ ， $T_{m,2}$  とすると式(17)より，

$$\bar{F}_{t1} = C_0/C'' - k'\varepsilon c I_0 C T_{m,t1} / C'' \quad (18)$$

$$\bar{F}_{t2} = C_0/C'' - k'\varepsilon c I_0 C T_{m,t2} / C'' . \quad (19)$$

式(18)，(19)より，

$$\bar{F}_{t2} - \bar{F}_{t1} = k'\varepsilon c I_0 C T_{m,t1} / C'' - k'\varepsilon c I_0 C T_{m,t2} / C''$$

$$T_{m,t2} - T_{m,1} = -K(\bar{F}_{t2} - \bar{F}_{t1}) \quad (23)$$

(ただし  $K \equiv C'' / (k'\varepsilon c I_0 C) = k''\varepsilon'' c'' I_0 \phi_c / (k'\varepsilon c I_0 C)$ ) を得る．よって，測定される2つの時間の蛍光量比の差より液滴内の混合平均温度差を求め得る．

### 3. 実験装置

実験装置は測定対象となる被測定系と測定用光学系とに大別される．実験装置の概略を図1に，測定用光学系の概略を図2に示す．

被測定系（図1中の Test column；以下，本文ではテストカラムと呼ぶ）は，正方形内断面の透明なアクリル製容器（内寸 46mm×46mm，高さ 300mm）を，正方形内断面の別の透明なアクリル製容器（内寸 94mm×94mm，高さ 320mm）で覆った形の二重構造となっている．内側容器内にはシリコーン油（信越シリコーン，KF96-50cS）が満たされている．内側容器と外側容器の間に温度が一定に保たれた水を循環させることが可能となっており，これにより内側容器内のシリコーン油の温度を一定に保つことが可能となっている．内側容器の上部からシリコーン油中へとステンレス細径管（先端を管軸に垂直に切断）が液滴生成用ノズルとして挿入されている．実験に際しては，同ステンレス管に接続された注射器を用いて液体を供給することにより，シリコーン油中に液滴を生成する．この様に生成された液滴は，シリコーン油中を降下後，内側容器下部に貯められると共に，内側容器下部に設けられた排出口より，適宜，排出される．本研究では，温度依存性蛍光物質としてローダミン B（以下，RhB），温度非依存性蛍光物質としてローダミン 110（以下，Rh110）を選択し，それらをイオン交換後に蒸留した水に溶解させた．本研究では同水溶液を用いて液滴を生成した．

測定用光学系は高速度カメラおよび 2c-LIF 用光学系からなる（図2参照）．図1(a)に示されているように，測定用光学系は被測定系であるテストカラムの一面に正対するように設置されている．テストカラムを挟み測定用光学系に正対する位置に，液滴観察用の透過照明系が設置されている．液滴観察用の透過照明系は LED 光源および 450 nm 以下の波長の光を透過するショートパスフィルタから構成されている．これにより 450 nm 以下の波長の光のみが透過照明の際に使用される．測定用光学系の光軸に直交するようにコリメータレンズが配置されている．同コリメータレンズには光ファイバを介して 488 nm レーザー (300 mW) が接続されており，これらにより，テストカラム中の液滴にレーザー光（励起光）を照射する（照

射径：約 8 mm). テストカラムを挟みコリメータレンズに正対する位置にはビームディフューザが設置されている. 被測定系を透過したレーザー光はビームディフューザにて減衰する. これら測定用光学系, コリメータレンズ, ビームディフューザ, 透過照明系は一枚の平板 (以下, 昇降板) 上に設置されている. 同昇降板には 156 mm×280 mm の矩形の穴が設けられており, 被測定系であるテストカラムは同穴を通過するように配置されている (図 1 参照). また同昇降板は実験装置上部に設けられたプーリを介してステンレスワイヤにより重りに接続されている (図 1(b)(c)参照). 重りの質量は昇降板および同上の設置物の質量と釣り合うように調整されている. 以上の結果, 測定用光学系, コリメータレンズ, ビームディフューザ, 透過照明系の幾何学的配置を換えること無く, 昇降板の位置を液滴の並進運動に合わせて上下させることが可能となっている. 昇降板の下面には距離センサが設置されており, それにより昇降板の高さを測定する.

図 2 に測定用光学系の概略を示す. 液滴から発せられる蛍光および液滴を通過した照明光は, Cマウントカメラ用レンズ ( $f=100$  mm) に入射した後, ビームスプリッタにより二方向に分岐される. 分岐された光の一方は高速度カメラに入射し, 同カメラにより液滴の画像が記録される. 分岐された光のもう一方は, 平凸レンズ ( $f=60$  mm) を通過後, ロングパスフィルタ (透過波長 510 nm~1100 nm) を透過する. この結果, レーザー光および照明光は同ロングパスフィルタにより遮断される. ロングパスフィルタを透過した光は, ダイクロイックミラー (カットオン波長 550 nm) に入射する. ダイクロイックミラーを透過した波長 550 nm 以上の光は, 別のロングパスフィルタ (透過波長 580 nm~900 nm) を透過し, 波長 580 nm~900 nm の光のみが光電子倍增管 (PMT A と呼ぶ) に入射する. ダイクロイックミラーにて反射した波長 550 nm 以下の光は, バンドパスフィルタ (中心透過波長 520 nm, 半値幅 40 nm) を透過し, 波長 510 nm~540 nm の光が先出とは別の光電子倍增管 (PMT B と呼ぶ) に入射する. 本研究では, RhB による蛍光が PMT A により, Rh110 による蛍光が PMT B により測定される. PMT A および PMT B の出力電圧, および昇降板の位置を測定するための距離センサの出力電圧は, 高速度カメラと連動するデータロガーを介して, 高速度カメラによる取得画像と共に一台のコンピュータにより同時記録される.

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 液滴内から発せられる蛍光量の温度依存性

テストカラム上部から挿入するノズルとして 21 ゲージステンレス管 (外径 0.81mm, 内径 0.51mm) を用いると共に, 同管の先端に RhB および Rh110 混合水溶液からなる液滴を懸垂させた. 懸垂液滴の直径および周囲液体の温度を変えながら PMT A および PMT B の出力電圧を測定し, それらより液滴の温度と蛍光量比 ( $\bar{F}$ ) の関係を求めた. 本節における検討ではサンプリング周波数 50kHz の条件下で 20 s 間の測定を行い, その平均値をもって PMT の出力電圧とし,  $\bar{F}$  を算出した. 図 4 に測定結果を示す. 図から明らかなように, 液滴径 (一連の検討で用いた液滴径の平均値  $\bar{D}$ ) が 3.1 mm の際には  $\bar{F}$  の温度依存性が見られるが, 液滴径が大きくなるに伴い温度依存性が見られなくなる. 図 4(a) の濃度条件下において PMT A および PMT B の出力電圧 (前出の平均値として評価) を調べたところ, 液滴の温度が同一であれば, 何れの出力電圧の大きさも液滴の体積に正比例していた. 液滴が大きくなった際, 液

滴内の蛍光物質の量は増加する．これに伴い PMT に入射する蛍光量も増加する．よって，正比例関係が維持されていることから，過大な量の蛍光の入射による PMT の出力の飽和が原因

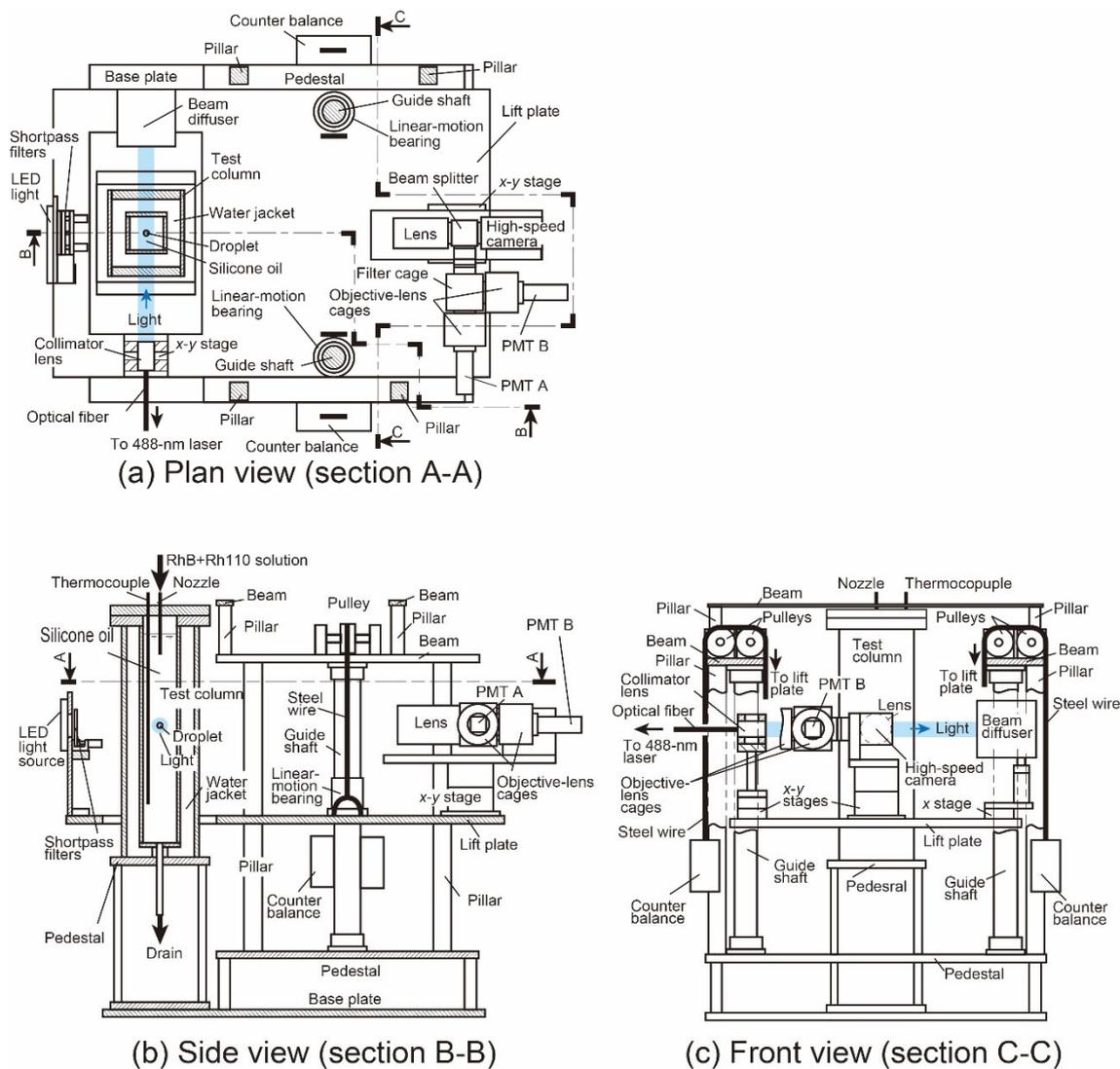


図 2. 実験装置概略

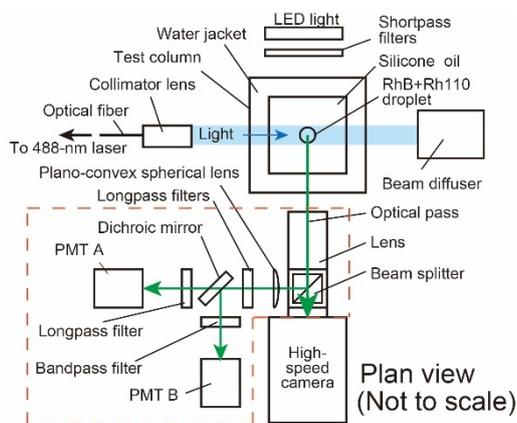


図 3. 測定用光学系概略 赤い点線で囲った部分が 2c-LIF 用光学系となっている．

では無いと考えられる。また液滴の温度変化に伴う RhB および Rh110 の蛍光量の変化を調べた。その結果、Rh110 の蛍光量 (PMT B の出力電圧 (前述の平均値) として評価) は、液滴径が一定である場合、液滴温度に依存せずにはほぼ一定であった。一方、液滴径が大きくなるに伴い、液滴の温度変化に伴う RhB の蛍光量 (PMT A の出力電圧として評価) の変化は小さくなった (図 4(a)の濃度条件下)。この RhB の蛍光量の液滴温度への依存性に関する傾向の結果、先に述べた図 4 の傾向が生じたと考える。ただし、現時点では、液滴径が大きくなることにより、RhB の蛍光量の温度依存性が見られなくなる理由については不明である。

#### 4. 2 並進運動する液滴を対象とした測定

テストカラム上部から挿入するノズルとして 30 ゲージステンレス管 (外径 0.31mm, 内径 0.13mm) を用いると共に、同ノズルを用いてテストカラム内のシリコン油中に RhB および Rh110 混合水溶液からなる液滴を生成した (RhB の濃度 5 nmol/L, Rh110 の濃度 50 nmol/L)。同混合水溶液は、ノズルへの供給前に、外側面を冷却された長さ 300m の 16 ゲージステンレス管 (外径 1.61mm, 内径 1.25mm) 内を通過することにより冷却される。この様に生成された液滴は、密度差によりシリコン油中を降下する。高速度カメラの画像を見ながら昇降板を手動で降下させることによりシリコン油中を降下する液滴を追跡し、時々刻々における液滴の画像および蛍光量比 ( $\bar{F}$ ) を得た。ノズル先端からの距離と  $\bar{F}$  の関係を図 5 に、その際に得られた液滴画像の例を図 6 に示す。本研究では、高速度カメラを用いて 500 fps の速度で撮影している。本研究では PMT の出力の取得に際し、画像の取得時刻  $\pm 1/1000$  s (計 1/500 s) の間に測定した結果を平均し、画像取得時刻における PMT 出力とした (サンプリング周波数: 50 kHz)。図 5 から明らかな様に、 $\bar{F}$  は殆ど変化していない。これは、生成された液滴の直径が 4.6 mm であったためと考えられる。図 4(a)から明らかなように、液滴径 4.6 mm の場合、 $\bar{F}$  の温度依存性は小さいと考えられる。この結果、 $\bar{F}$  の変化を検出できなかったと考える。一方、図 6 に示すような挙動把握に十分な液滴の画像を得ることができた。

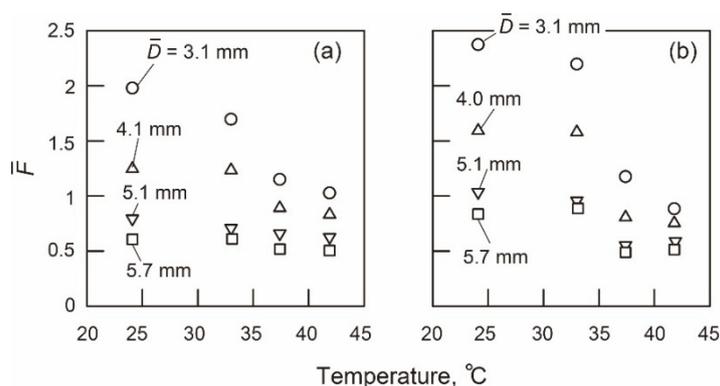


図 4. 蛍光量比 ( $\bar{F}$ ) の温度依存性 (a) RhB 濃度 50 nmol/L, Rh110 濃度 5 nmol/L, (b) RhB 濃度 100 nmol/L, Rh110 濃度 10 nmol/L.  $\bar{D}$ : 一連の検討に使用した液滴の直径の平均値。

#### 5. まとめ

「2c-LIFによる液滴内の混合平均温度測定」と「高速度カメラによる液滴の挙動把握」の同時実施を目的とした装置を構成すると共に、同装置を用いた検討を実施した。その結果、液滴径が小さな場合は $\bar{F}$ の温度依存性が大きく、本研究の目的を達成できると期待する。一方、液滴径が大きな場合、RhBの蛍光量の温度依存性が小さくなり、その結果 $\bar{F}$ の温度依存性が小さくなる。また本システムを用いた液滴の追跡による「2c-LIFによる液滴内の混合平均温度測定」と「高速度カメラによる液滴の挙動把握」を試みた。しかしながら、観察対象となった液滴の直径が大きく、本研究の目的の達成を確認できなかった。

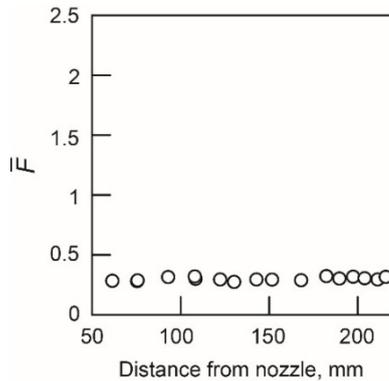


図5. 自由落下中の液滴の蛍光量比( $\bar{F}$ ) RhB濃度 50 nmol/L, Rh110濃度 5 nmol/L, 周囲液体温度 42.7°C, 液滴径 4.6 mm.

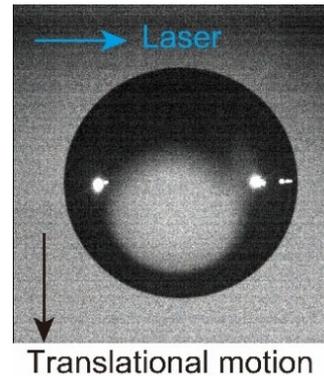


図6. 自由落下中の液滴 RhB濃度 50 nmol/L, Rh110濃度 5 nmol/L, 周囲液体温度 42.7°C, 液滴径 4.6 mm. トーン補正適用後.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

## 参考文献

- 1) 尾花 熱交換器設計ハンドブック 増訂版 p.1181 (1980).
- 2) N. Kaji et al. *J. Heat Transf* **110**(1988) 695.
- 3) N. Kaji et al. *J. Heat Transf* **110**(1988) 700.
- 4) J. Sakakibara, R.J. Adrian *Exp. Fluids* **37**(2004) 331.
- 5) 榑原 化学工学 **74**(2010) 385.
- 6) P. Dunand et al. *Int. J. Heat Fluid Flow* **44**(2013) 170.
- 7) H. Ulrich et al. *Frontiers Phys.* **11**(2023) no. 1235847.
- 8) W. Chaze et al. *Exp. Fluids* **58**(2017) no. 96.
- 9) G. Castanet et al. *Int. J. Heat Mass Transf.* **45**(2002) 5053.
- 10) G. Castanet et al. *Int. J. Heat Mass Transf.* **52**(2009) 670.
- 11) R.F. Kubin, A.N. Fletcher *J. Lumin.*, **27**(1982/1983) 455.