火炎中におけるすす粒子の存在形態と光学的性質*

水谷 幸夫^{*1}, 祐谷 昌彦^{*2}, 大浦 康二^{*3}

Morphology of Soot Particles in a Flame and Their Optical Properties

Yukio MIZUTANI, Masahiko YUYA and Kohji OURA

A method for applying the agglomerate scattering theory to polydisperse soot agglomerates was developed, and the morphology and size distribution of the agglomerates suspended in a premixed ethylene-air flame of 1.95 equivalence ratio were inferred from data of the dissymmetry ratio in the differential scattering intensity and transmission electron microscopy (TEM). As a result, it was found that the size distribution diagram obtained by the TEM method was skewed to the right due to the coalescence on the collodion membrane for particle sampling, and that, if the optical method was applied assuming the monodispersity of soot agglomerates, their size was overestimated to be 1.8 to 3.1 times the TEM geometric mean value by volume, which had already shifted upward due to coalescence. The larger geometric standard deviation is assumed; the smaller geometric mean size (number of primary spherical particles) is inferred by the optical technique. The effect of the geometric standard deviation is less prominent with single straight chains assumed for soot morphology than with double straight chains, although no vital difference is observed. As the real part of the complex refractive index is increased or the imaginary part is decreased, a smaller geometric mean size is inferred, as well as the increased effect of the geometric standard deviation, although, again, no vital difference is observed.

Key Words: Combustion, Pollutant, Laser, Soot, Optical Measurement, Electron Microscopy, Size Distribution, Agglomerate Morphology, Optical Property

1. まえがき

シートメッシュ上に火炎中のすすを捕集して、電子顕微鏡で観察すると、多数の球形粒子が集まって凝集体を形成しているのが見える。Rayleigh 散乱を行う球形粒子凝集体の光散乱・減衰特性に関して Jones

⁽¹⁾ ⁽²⁾ が論文を発表し、ForrestとWitten⁽³⁾が火炎中で生成される粒状物質(煙)にフラクタルの概念を適用して以来、多くの研究者が火炎中で生成される凝集体の形態、並びにその光学的性質に関する研究を行うようになった。これらの研究に関しては、最近、Charalampopoulos⁽⁴⁾が詳細な展望を行っている。

すすが均一直径の球形粒子から成ると仮定してMie散乱理論⁽⁵⁾を適用し、光散乱法、もしくは光減衰法ですす粒子の直径を決定すると、電顕観察から得られる球形粒子径はおろか、その凝集体の体積等価直径を

もはるかに越える値が得られるのが普通である⁽⁶⁾。

⁽⁸⁾、KuとShim⁽⁹⁾はこの差をMie散乱理論と凝集体散乱理論との差に帰しているが、Dobbinsら⁽¹⁰⁾はたとえ凝集体散乱理論を用いても、粒度不均一の影響を考慮することが重要であることを強調している。ただ、かれらも粒度不均一の影響をデータ解析によって定量的に解明している訳ではないので、電顕観察と光学測定との不一致が主として散乱モデルの差から来るのか、粒度分布を無視したことから来るのか、明瞭ではない。

すす凝集体に対するMie散乱理論の適用可能性に関しては、CharalampopoulosとChang⁽¹¹⁾は凝集度の高くないすす粒子の光散乱・減衰データを均一粒径のランダム分枝鎖を仮定した凝集体散乱理論と等価球形粒子に対するMie散乱理論ならびにRayleigh 散乱理論で解析し、減衰係数と非対称比を用いる限り、凝集体散乱理論から得られる体積等価直径とMie散乱理論から得られる等価球直径(以後、Mie直径と呼ぶ)との差は1.8%以下にすぎないと述べている。

一方において、Jones⁽¹⁾はすべての計測条件に当てはまるような単一のMie直径は存在しないと述べて

* 原稿受付 平成5年2月22日。

^{*1} 正員、大阪大学工学部(〒565 吹田市山田丘2-1)。

^{*2} 准員、日産自動車(株)(〒230 横浜市鶴見区大黒町6-1)。

^{*3} 学生員、大阪大学大学院。

いる。また、KuとShim⁽⁹⁾はいかなる等価直径と複素屈折率を採用しても、凝集体散乱理論とMie散乱理論とは一致しないと述べている。ただ、かれらの計算結果を見ると、散乱角 $\theta = 90^\circ$ 付近で凝集体理論から求まる角散乱断面積が不規則に変化しているものの、 $\theta \leq 45^\circ$ と $\theta \geq 135^\circ$ では、散乱断面積は θ に対して規則的に変化している。DobbinsとMegaridis⁽¹²⁾は、凝集体の散乱特性は等価多孔球のそれで近似できるとしているが、同時に、凝集体散乱理論で計算される光減衰係数とMie散乱理論で計算される光減衰係数とは粒径パラメータへの依存性が歴然と異なることを見いだしている。

このように、すす凝集体へのMie散乱理論の適用可能性に関して、混乱した情報が流れている。となれば、Mie散乱理論⁽⁵⁾を捨てて、Jonesの凝集体理論⁽¹⁾⁽²⁾を適用すればよいとも思えるが、ランダムな凝集体の形状と姿勢、それに粒度分布までも考慮しながら凝集体理論を適用することは、計算量や記憶容量の点で困難である。

そこで、改めて上述の諸研究を検討してみると、減衰係数は凝集体の形状や寸法の情報を含まず、すすの体積分率の情報のみを含むと考えるのが妥当なようである⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。角散乱断面積の絶対値測定はかなり困難で、二つの散乱断面積の比をとるのが得策であるが、偏光比（直交する2偏光成分に対する散乱断面積の比 C_{HH}/C_{VV} 、ただし添字HとVは水平偏光と垂直偏光を入射光と散乱光の順に表示）は凝集体理論とMie散乱理論との関係が明瞭でない。残るは2方向の散乱断面積の比であるが、KuとShimの報告⁽⁹⁾から見て、 90° 散乱を避けた非対称比（後出の式(1)参照、Rayleigh散乱では1となる）が適当ということになる。幸い、Felskeら⁽¹³⁾が1列直鎖、2列直鎖、分枝鎖、クラスターの4種類の凝集体について、（計算機容量の関係で）一次球形粒子数33までの 45° – 135° と 45° – 90° 散乱断面積比の計算を凝集体理論⁽¹⁾⁽²⁾に基づいて行い、最適Mie直径の経験式を与えている。そこで、それを利用して、非対称比のデータをMie散乱理論⁽⁵⁾で解析する方針を取る。

実験は当量比1.95の予混合エチレン–空気火炎について行い、透過型電子顕微鏡によるすす粒子写真を参考にしながら、粒度分布、凝集体形状、光学的性質等の検討を行った

2. 非対称比の計算

入射光から角度 θ だけ傾いた方向への凝集体の角散乱断面積 $C_{PP}(\theta)$ は、入射方向と散乱方向に相対的な

凝集体の姿勢によって、値が変化する。ただし、二つの添字Pは偏光方向が入射–散乱面に垂直(V)か水平(H)かを入射光、散乱光の順に表す。そこで、

$$R_{PP}(\theta) = C_{PP}(\theta) / C_{PP}(180^\circ - \theta) \quad (1)$$

で定義される散乱強度非対称比 $R_{PP}(\theta)$ には、凝集体の全姿勢（向き）にわたって確率荷重積分した平均値を用いることにする。

Felskeら⁽¹³⁾はJonesの凝集体散乱理論⁽¹⁾⁽²⁾に基づいて、一次球形粒子数 $N_p \leq 33$ の範囲で凝集体の $R_{VV}(\theta)$ の値を計算し、最適ミー直径 D_o に対応する粒径パラメータ $\alpha_o (= \pi D_o / \lambda)$ をつぎの経験式で与えている。

$$\alpha_o = b \alpha_l^{0.8} \alpha_p^{0.2} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha_l = \pi l / \lambda$ 、 $\alpha_p = \pi d_p / \lambda$

$$b = 0.6 + 0.58 \{1 - \exp[-c_1(\alpha_l / \alpha_p - 2)]\} \\ \times (0.9623 - c_2 \alpha_l - 0.0141 \alpha_l^2)$$

ただし、 l は凝集体の最大長さ、 d_p は一次球形粒子の直径（均一と仮定）、 λ は波長である。また、 c_1 と c_2 は凝集体の形状で決まる定数で、図1に示す1列直鎖では $c_1 = 5.0$ 、 $c_2 = 0.25$ 、図2に示す2列直鎖では $c_1 = 5.0$ 、 $c_2 = 0.0052$ である。

一次粒子どうしの点接触を仮定すると、1列直鎖で

図1 1列直鎖凝集体

図2 2列直鎖凝集体

$l = N_p d_p$, 2列直鎖で $l = N_p d_p / 2$ であるから, d_p と λ が分かれば, 式(2)を用いて, 容易に N_p と α_e の関係を計算することができる. ここでは, 後述の電顕観察で得られた $d_p = 11.9 \text{ nm}$ を用い, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ として得られた計算値を図3に示しておく. コンピュ

図3 一次球形粒子数とMie粒径パラメータの関係 (直鎖凝集体, $d_p = 11.9 \text{ nm}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$)

図4 $R_{vv}(45^\circ)$ と N_p または N_{pg} の関係 (1列直鎖, $m = 1.90 - 0.55i$, $d_p = 11.9 \text{ nm}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $N_{pmax} = 100$)

図5 $R_{vv}(45^\circ)$ と N_p または N_{pg} の関係 (2列直鎖, $m = 1.90 - 0.55i$, $d_p = 11.9 \text{ nm}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $N_{pmax} = 100$)

ータの記憶容量の関係で, Felskeら⁽¹³⁾ は $N_p \leq 33$ の範囲でしか計算を行っておらず, 式(2)の適用もその範囲に限られるので, できるだけ率直な曲線で $N_p = 100$ までの外挿を行っている.

この α_e の値を用い, ミー散乱理論⁽⁵⁾を用いて計算した $R_{vv}(45^\circ)$ の値が図4と図5にMonodisperseと表示された曲線である. ただし, 一次球形粒子の複素屈折率 $m = 1.90 - 0.55i$ を仮定し⁽¹⁴⁾, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ としている.

ここで, 一次球形粒子数 N_p が上限付き離散型対数正規分布で表される確率密度分布 $P(N_p)$ を持つとする⁽¹²⁾. すなわち, $1 \leq N_p \leq N_{pmax}$ に対して,

$$P(N_p) = \exp\{-[\ln(N_p/N_{pg})/(3\sqrt{2}\sigma_g)]^2\} / [3\sqrt{2}\pi\sigma_g S N_p] \quad (3)$$

ただし, N_{pg} は N_p の幾何平均値, σ_g は幾何標準偏差, S は $\sum P(N_p) = 1$ ($N_p = 1 \rightarrow N_{pmax}$) とするための補正係数である. この場合には, $R_{vv}(\theta)$ をつぎのように定義し直す必要がある.

$$R_{vv}(\theta) = \sum [C_{vv}(N_p, \theta) \cdot P(N_p)] / \sum [C_{vv}(N_p, 180^\circ - \theta) \cdot P(N_p)] \quad (4)$$

散乱断面積 C_{vv} は図3から読み取った α_e を用いて, ミー散乱理論⁽⁵⁾から計算する.

$N_{pmax} = 100$ として計算した $R_{vv}(45^\circ)$ の値を幾何平均一次粒子数 N_{pg} を横軸にとって図4と図5に記す. 図中, “Monodisperse” と表示した曲線は $\sigma_g = 0$, すなわち均一粒径凝集体に対する計算値で, この場合は横軸を N_p と見なす. 他の2本は粒度分布を持った凝集体に対するもので, 横軸を N_{pg} と見なす. 期待確率が最大となる自己保存値は $\sigma_g = 0.15$ である. 図4と図5では縦軸のスケールが異なっているので注意されたい. 幾何標準偏差 σ_g が大きくなるほど, 同じ散乱強度比に対して小さな N_{pg} 値が対応するが, 1列直鎖と2列直鎖で σ_g の影響の仕方に違いが見られる.

3. 実験装置ならびに方法

図6に実験に用いた濃予混合バーナを示す. 直径34mmのメッセルバーナの周りに, 予混合気と同速の窒素流を流して, 火炎を周囲空気から遮断した. また, 火炎の安定性を増すために, バーナポート上30mmに金網(40メッシュ)を置いた. さらに, メッセルバーナ内にスチールウールを挿入することによって予混合気を整流し, 火炎の振動を防止した. これらの対策によって, 水平断面内ではほぼ定常, かつ一様なすすの分布を得ることができた.

本実験では, 当量比1.95のエチレン-空気予混合気を0.08 m/sの速度で吹出して輝炎を作り, バーナポー

トの上方15mmの水平断面中央で測定を行った。この位置でのガス温度は約1400Kであった。

散乱強度非対称比測定のための光学系を図7に示す。垂直偏光発振モードで動作するアルゴンイオンレーザからのビームは、ビームスプリッタによって水平面内で二つの光路に分けられ、直交する形で火炎に入射する。両光路を交互にシャ断することにより、散乱角を45°と135°に切替える。さらに、光干渉フィルタを交換することにより、514.5nmもしくは488.0nmの波長を選択し、散乱光を偏光フィルタに通すことにより、垂

直偏光成分のみを測定した。散乱角 45°と135°における散乱強度の比をとることにより、散乱強度非対称比 $R_{vv}(45^\circ)$ が求められる。

電子顕微鏡観察のためのすす粒子のサンプルはシートメッシュへの直接吹付け法によって捕集し、透過型電子顕微鏡で写真撮影を行った。シートメッシュはシャッター付のホルダに装着して火炎に挿入し、約1秒間火炎にさらした。凝集体の投影面積、及び球形粒子の直径を測定する際の写真の倍率は約12万倍、カウントする粒子数は約200個とした。

4. データ解析ならびに考察

電顕（電子顕微鏡）写真から凝集体中の一次球形粒子数を決定する式は、次式で与えられる⁽¹⁵⁾。

$$N_p = (A_s / A_p)^{1.08} \quad (5)$$

ただし、 A_s と A_p は凝集体と一次粒子の投影面積である。昔、MedaliaとHeckman⁽¹⁶⁾ならびにChipettとGray⁽¹⁷⁾は式(5)中の指数に1.15を用いていたが、これはクラスタの形態を持つ凝集体に適合する。しかし、本研究で対象とする低凝集度のすす粒子は1列直鎖もしくは分枝鎖に近いと言われているので⁽¹⁾⁽¹⁵⁾、

図6 濃予混合火炎バーナ

図7 散乱強度非対称比測定用光学系

100 nm

図8 すす粒子の電顕写真

図9 電顕法で得られた粒度分布

指数として1.08を採用する⁽¹⁵⁾。

測定点（バーナポートから15mm上方の軸上）で採取されたすす粒子の電顕写真の一例を図8に、また、このような電顕写真に基づいて描かれた柱状確率密度分布図を図9に示す。図9において、縦軸（柱の高さ）は $P(N_p)$ [個⁻¹]に取っている。また、単一球形粒子だけは別扱いとし、幅1の細い柱で表している。図中の実線は、 $\sigma_g=0.31$ 、 $N_{pg}=12.2$ の離散型対数正規分布[式(3)]を全すす粒子に占める単一球形粒子の割合（約25%）だけ低く修正した曲線で、単一球形粒子を除く凝集体の粒度分布にはば適合している。

このように、すす粒子の約25%は単一球形粒子として存在し、 N_p の離散型対数正規分布に適合しないので別扱いとし、確率密度関数 $P(N_p)$ を $N_p=1$ の単一球形粒子と $N_p \geq 2$ の対数正規分布凝集体のバイモダル分布として取り扱う。 N_p の幾何平均値 N_{pg} としては凝集体のみの値を用いるが、全すす粒子の体積平均直径 D_v は単一球形粒子も考慮して、次式で計算する。

$$D_v = [\sum N_p (N_p \cdot N_p \cdot d_p^3) / \sum N_p N_p]^{1/3} \quad (6)$$

表1 電顕法と光学法のデータ並びに計算結果 ($m = 1.90 - 0.55i$ の場合; $d_p = 11.9\text{nm}$, $N_{pmax} = 100$)

	σ_g	N_{pg}	$D_v(\text{nm})$
Electron microscopy	0.31	12.2	27.4
Monodisperse		21.7	33.2
	0.05	20.5	32.5
	0.10	17.0	30.6
$\lambda=514.5\text{nm}$			
$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	12.4	27.6
$=1.63$	0.20	8.0	23.8
1-particle	0.25	4.5	19.7
straight	0.30	2.3	15.7
chain	Monodisperse	22.4	33.6
	0.05	21.0	32.8
	0.10	17.4	30.8
$\lambda=488.0\text{nm}$			
$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	12.6	27.7
$=1.67$	0.20	8.0	23.8
	0.25	4.5	19.6
	0.30	2.2	15.5
Monodisperse		33.3	38.3
	0.05	29.6	36.8
	0.10	21.1	32.9
$\lambda=514.5\text{nm}$			
$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	12.4	27.6
$=1.63$	0.20	6.1	21.7
2-particle	0.25	2.5	16.2
straight	0.30	0.9	11.3
chain	Monodisperse	32.0	37.8
	0.05	28.5	36.3
	0.10	20.4	32.5
$\lambda=488.0\text{nm}$			
$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	12.1	27.3
$=1.67$	0.20	6.0	21.6
	0.25	2.5	16.1
	0.30	0.8	11.3

ただし、 N_g は N_p 個の一次粒子を含む凝集体もしくは単一球形粒子の数で、加算は $N_p = 1 \rightarrow N_{pmax}$ について行う。

表1は σ_g を0 (Monodisperse)から0.3まで変えて、散乱強度非対称比 $R_{vv}(45^\circ)$ のデータに対応する N_{pg} の値を図4と図5等から読み取った結果を、上述の電顕法のデータと共に示したもので、表中には体積平均直径も記入されている。

1列直鎖と2列直鎖のいずれを仮定しても、それぞれの形態の中で、二つの波長に対する実験結果がよく一致している。すすが均一粒径の凝集体だけで構成されると仮定して光学法を適用すると、1列直鎖で電顕写真から得られる幾何平均球形粒子数 N_{pg} の約1.8倍、2列直鎖で2.6~2.7倍もの球形粒子数が得られるが、鈍い粒度分布形状、すなわち大きな σ_g を仮定すると、得られる N_{pg} 値は小さくなる。さらに、1列直鎖と2列直鎖を比較すると、 $\sigma_g=0.15$ で両者の N_{pg} 値がほぼ一致し、それより σ_g の小さい側では2列直鎖の方が、また σ_g の大きい側では1列直鎖の方が、大きな N_{pg} 値が得られている。

図10は電顕法と光学法により得られる N_p の確率密度関数 $P(N_p)$ の形を比較したものである。電顕法のデータ（柱状図と実線で表示）は図9から単一球形粒子を除外して転記した。また、光学法のデータは、表1から内挿により電顕データとピーク位置の一致する σ_g と N_{pg} の組合せを捜し出し、単一球形粒子の割合（25%）だけ低く修正した上で、1列直鎖を仮定した結果を破線で、2列直鎖を仮定した結果を一点鎖線で記入した。電顕法と光学法のデータを比較すると、1列直鎖に対して $\sigma_g=0.21$ 、2列直鎖に対しては $\sigma_g=$

図10 電顕法と光学法で得られる粒度分布の比較 ($m = 1.90 - 0.55i$ の場合; $\lambda = 514.5\text{nm}$)

0.20を仮定した場合に、電顕法とピーク位置の一致する確率密度曲線が得られている。その場合、ピークの高さが異なっているが、最大頻度を示す $N_p = 5$ 前後の凝集体が、その出現頻度の高さのゆえに、シートメッシュ上で何重にも凝集・合体して大きな凝集体に変わっていったと考えれば、電顕法と光学法の不一致の説明は付く。しかし、すすの光学的性質、特に複素屈折率 m の影響が未検討なので、その検討を行ってみた。

5. すす粒子の光学的性質の検討

すすは生成・消滅過程において刻々に炭素・水素比を変え、また粒子表面と内部の間の炭素と水素の分布状態も変化する。そして、それに伴って複素屈折率 m も変化する。したがって、複素屈折率 m が光学測定データに及ぼす影響を評価することは、すすの光学測定において極めて重要である。そこで、先ず、これまでよく使われてきた3種類の複素屈折率： $m_1 = 1.90 - 0.55i$ ⁽¹⁴⁾、 $m_2 = 2.0 - 1.0i$ ⁽¹⁸⁾、 $m_3 = 1.57 - 0.56i$ ⁽¹⁹⁾を比較する。

図11は上記3種類の複素屈折率に対して、Mie散乱理論⁽⁵⁾を用いて、粒径パラメータ α_e と散乱強度非対称比 $R_{vv}(45^\circ)$ の関係を計算した結果を示したものである。 α_e が0.6を越えるあたりから、複素屈折率の違いが影響を持ち始め、 α_e が1.6を越えると、複素屈折率の影響が顕著になる。図3から見て、 $d_p = 11.9$ nm、 $\lambda = 514.5$ nmの場合に、1列直鎖の α_e が0.6を越えるのは $N_p > 14$ においてであるが、 α_e が1.6に達することはない。一方、2列直鎖の α_e が0.6を越えるのは $N_p > 23$ 、1.6を越えるのは $N_p > 90$ においてである。図8の電顕写真や図9の粒度分布から見て、本実験のような予混合火炎では N_p は90以下で、50を越える確率は極めて低い。ましてや、シートメッシュ上での凝集・合体の進行を考慮すれば、 N_p が50、したがって

図11 Mie粒径パラメータと $R_{vv}(45^\circ)$ の関係

α_e が1.0を越える凝集体は、火炎中にほとんど存在しないと推定される。したがって、式(4)中の C_{ppt} が N_p のほぼ2乗に比例することを考慮しても、複素屈折率はそれほど顕著に影響しないと予想される。

複素屈折率 m の影響が顕著になる図11の $\alpha_e > 1.6$ の領域で、実部の似た m_1 と m_2 、虚部の似た m_1 と m_3 の曲線を比較すると、屈折率に対応する実部が大きい程、また吸収率に対応する虚部が小さい程、 $R_{vv}(45^\circ)$ の値が大きくなることが分かる。従来の研究で採用されてきた m の値を調べてみると、実部が1.5~2.0、虚部が0.5~1.0の範囲にあり、両者の和が2.5に近いが、実部と虚部をこの範囲で系統的に変えて計算しても、この結論は変わらない。そこで、最初に採用した m_1 とは反対の極にある $m_4 = 1.50 - 1.0i$ について、先と同様の計算を行ってみた。前者は大きな凝集体の寄与が最も大きなケースに、後者は最も小さなケースに相当する。

図12と図13は1列直鎖と2列直鎖に対して、散乱強

図12 $R_{vv}(45^\circ)$ と N_p または N_{pg} との関係（1列直鎖、 $m = 1.50 - 1.0i$ 、 $d_p = 11.9$ nm、 $\lambda = 514.5$ nm、 $N_{pmax} = 100$ ）

図13 $R_{vv}(45^\circ)$ と N_p または N_{pg} との関係（2列直鎖、 $m = 1.50 - 1.0i$ 、 $d_p = 11.9$ nm、 $\lambda = 514.5$ nm、 $N_{pmax} = 100$ ）

表2 電顕法と光学法のデータ並びに計算結果 ($m = 1.50 - 1.0i$ の場合; $d_p = 11.9\text{nm}$, $N_{p, \max} = 100$)

	σ_g	N_{pg}	$D_v(\text{nm})$
Electron microscopy	0.31	12.2	27.4
1-particle straight chain	Monodisperse	29.0	36.6
	0.05	27.9	36.1
	$\lambda = 514.5\text{nm}$	0.10	24.4
	$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	19.3
	$= 1.63$	0.20	13.8
	0.25	9.1	24.8
	0.30	5.5	21.0
	Monodisperse	28.3	36.2
	0.05	27.3	35.8
	$\lambda = 488.0\text{nm}$	0.10	24.0
2-particle straight chain	$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	19.1
	$= 1.67$	0.20	13.8
	0.25	9.2	24.9
	0.30	5.6	21.2
	Monodisperse	38.3	40.1
	0.05	34.7	38.8
	$\lambda = 514.5\text{nm}$	0.10	26.0
	$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	16.4
	$= 1.63$	0.20	8.9
	0.25	4.1	19.1
2-particle straight chain	0.30	1.7	14.1
	Monodisperse	36.7	39.5
	0.05	33.3	38.3
	$\lambda = 488.0\text{nm}$	0.10	25.1
	$R_{vv}(45^\circ)$	0.15	15.9
	$= 1.67$	0.20	8.7
	0.25	4.0	19.0
	0.30	1.7	14.1

度非対称比 $R_{vv}(45^\circ)$ と N_p もしくは N_{pg} との関係を計算したものである。 m_1 に対する図4及び図5と比較すると、 N_p もしくは N_{pg} に対する $R_{vv}(45^\circ)$ の増加率が低くなり、 σ_g の影響も小さくなる。これは大きな凝集体の $R_{vv}(45^\circ)$ の値、したがってその寄与が小さくなることから、当然予想される結果である。

表2は前述の実験データに対応する N_{pg} の値を図12、図13等から読取った結果を示したもので、 m_1 の場合の表1に対応する。二つの表は類似の傾向を示すが、 m_1 に対する表2の方が、同じ実験データから得られる N_p もしくは N_{pg} の値が大きく、 σ_g の影響が小さくなっている。均一粒径を仮定して得られる N_p 値は、1列直鎖で電顕写真から得られる N_{pg} 値の2.3~2.4倍、2列直鎖で3.0~3.1倍にも上る。

m_1 の場合の図10と同様に、電顕法とピーク位置の一致した $P(N_p)$ 曲線を表2から探し出し、図14に示す。破線が1列直鎖、一点鎖線が2列直鎖に対応する。やはりピーク高さに差が見られるが、図10よりは、差が小さくなっている。このように、複素屈折率を変えても、電顕法の方がピーク高さが低く、裾野の広がっ

図14 電顕法と光学法で得られる粒度分布の比較 ($m = 1.50 - 1.0i$ の場合; $\lambda = 514.5\text{nm}$)

た粒度分布が見られることから、シートメッシュ上で凝集と合体が起こっていることは間違いないと思われる。ただ、凝集と合体の程度が明らかでない以上、最適の凝集体形状と、最適の複素屈折率を決定することは不可能である。

以上の議論においては、単一球形粒子の存在を無視したが、(1) 単一球形粒子の割合は、粒子数で見ても25%程度に過ぎない；(2) 単一粒子はRayleigh 散乱領域にあり、 $R_{vv}(45^\circ) = 1$ である；(3) C_{vv} は N_p のほぼ2乗に比例するので、式(4)における単一粒子の寄与は低い、という理由で、結果にほとんど影響はないものと思われる。

6. 結 言

凝集体散乱理論を粒度分布を持つすす凝集体に適用する方法を検討し、散乱強度非対称比と電顕のデータからエチレンの濃予混合火炎中に浮遊するすす凝集体の形態と粒度分布を推定した。さらに、複素屈折率が光学測定データに及ぼす影響を検討した。その結果を要約すると、以下ようになる。

(1) 電顕観察によると、粒数割合で約25%のすす粒子は単一球形粒子として存在する。

(2) 火炎中のすす粒子が均一な大きさ (N_p 値) を持つと仮定して光学法を適用すると、電顕写真の幾何平均値よりも凝集体を1.8~3.1倍も大きく誤認する結果となる。

(3) 仮定する凝集体中一次球形粒子数 N_p の幾何標準偏差 σ_g の値は光学法で得られる N_p の幾何平均値 N_{pg} に大きな影響を与える。そして、前者が大きい程、後者は小さくなる。

(4) 凝集体形状として、1列直鎖もしくは2列直鎖を仮定すると、 $\sigma_s = 0.1 \sim 0.15$ で両者の結果がほぼ一致し、2列直鎖を仮定した方が σ_s の影響は大きく出る。しかし、両者に本質的な差は見られない。

(5) 複素屈折率の影響は、一次球形粒子数90以上の大きな凝集体で顕著になる。一次球形粒子数50以下の凝集体が大部分を占める本実験のような条件では、複素屈折率の影響はそれほど顕著ではない。

(6) 複素屈折率の実部が大きく、虚部が小さいほど、 N_{ps} 値は小さく、 σ_s の影響は大きく出る。

(7) すず粒子を捕集する際に、出現頻度の高い凝集体を中心に、シートメッシュ上で凝集・合体が生じて、粒度分布の裾野が大きい方に広がる。このことを考慮しさえすれば、電顕法と光学法の組合せは、すず計測の有力な手段となり得る。

終りに、研究の遂行に協力された当時の大阪大学工学部の4年次学生 久保地 豊、田端敏克、矢壁庄二の諸氏に謝意を表する。

文 献

- (1) Jones, A.R., Proc. R. Soc., Lond. A336-1724 (1979-5), 111.
- (2) Jones, A.R., J. Phys. D: Appl. Phys. 12-10 (1979-10), 1661.
- (3) Forrest, S.K. and Witten Jr., T.A., J. Phys. A: Math. Gen. 12-5 (1979-5), 5.
- (4) Charalampopoulos, T.T., Prog. Energy Combust. Sci. 18-1 (1992), 13.
- (5) Kerker, M., The Scattering of Light and Other Electro-Magnetic Radiation, (1969), Academic Press, p.39.
- (6) Dalzell, W.H., Williams, G.C. and Hottel, H.C., Combust. Flame 14-2 (1970-4), 161.
- (7) Erickson, W.E., Williams, G.C. and Hottel, H.C., Combust. Flame 8-2 (1964-6), 127.
- (8) Kunugi, M. and Jinno, H., 11th Symp. (Int.) on Combust., (1966), p.257.
- (9) Ku, J.C. and Shim, K.H., Trans. ASME: J. Heat Transfer 113-4 (1991-11), 953.
- (10) Dobbins, R.A., Santoro, R.J. and Semerjian, H.G., 23rd Symp. (Int.) on Combust., (1990), p.1525.
- (11) Charalampopoulos, T.T. and Chang, H., Combust. Flame 87-1 (1991-10), 89.
- (12) Dobbins, R.A. and Megaridis, C.M., Appl. Opt. 30-33 (1991-11), 4747.
- (13) Felske, J.D. et al., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 35-6 (1986), 447.
- (14) Lee, S.C. and Tien, C.L., 18th Symp. (Int.) on Combust., (1981), p.1159.
- (15) Megaridis, C.M. and Dobbins, R.A., Combust. Sci. and Tech. 71-1/3 (1990), 95.
- (16) Medalia, A.I. and Heckman, F.A., Carbon 7 (1969), 567.
- (17) Chipett, S. and Gray, W.A., Combust. Flame 31-2 (1978), 149.
- (18) Janzen, J. Colloidal Interface Sci. 69 (1979), 149.
- (19) Dalzell, W.H. and Sarofim, A.F., Trans. ASME Ser.C: J. Heat Transfer 91-1 (1969-2), 100.