

NEUARTIGE ANWENDUNG DER LED-INDUZIERTEN FLUORESCENZ-THERMOMETRIE

NOVEL APPLICATION OF LED-INDUCED FLUORESCENCE THERMOMETRY

M. Kuschewski, R. Kulenovic, E. Laurien

Institut für Kernenergetik und Energiesysteme, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 31, 70569 Stuttgart

LED-induzierte-Fluoreszenz, LIF-T, Thermometrie, Brechungsindex, wandnahe Messung
LED-induced-Fluorescence, thermometry, refractive index, near wall measurement

Zusammenfassung

Für die kontaktlose Messung von Temperaturen in Flüssigkeiten wird am häufigsten die planare, laserinduzierte Fluoreszenz-Thermometrie (PLIF-T) angewandt. Diese Methode kann jedoch nicht für Flüssigkeitsströmungen mit großen Temperatur-, Dichte- bzw. Brechungsindexunterschieden eingesetzt werden, da unter diesen Bedingungen Licht ungeradlinig die Flüssigkeit durchläuft. Das im Folgenden vorgestellte Verfahren der wandnah induzierten Fluoreszenz-Thermometrie ermöglicht die kontaktlose Temperaturmessung einer Flüssigkeitsströmung in Wandnähe und umgeht damit das Problem der Brechungsvariationen. Das Verfahren basiert auf der Anwendung von temperatursensitiven Farbstoffen, die in hochkonzentrierter Form im Strömungsmedium gelöst sind. Bedingt durch die hohen Farbstoffkonzentrationen wird nur eine dünne, wandnahe Schicht zur Emission von Fluoreszenzlicht angeregt. Die mit dem Wandabstand gewichtete, mittlere Temperatur dieser Schicht kann entsprechend als Funktion des vom Farbstoff emittierte Fluoreszenzlichts bestimmt werden.

Einleitung

Für die Anwendung der planaren, laserinduzierten Fluoreszenz-Thermometrie (PLIF-T) zur kontaktlosen Messung von Flüssigkeitstemperaturen wird das Strömungsmedium mit einem Farbstoff homogen vermischt. Über eine optische Zugänglichkeit zur Strömung wird diese mittels eines in einer Ebene aufgeweiteten Laserstrahls durchleuchtet und die Farbstoffmoleküle zur Emission von Fluoreszenzlicht stimuliert (Crimaldi 2008). Dabei besitzen die verwendeten Farbstoffe die Eigenschaft, auf Temperaturänderungen mit einer messbaren Intensitätsänderung der Fluoreszenz zu antworten. Eine sensitive Digitalkamera wird zumeist senkrecht zur Laserebene ausgerichtet und auf diese fokussiert, um das Laserlicht-induzierte Fluoreszenzlicht der Farbstoffmoleküle zu empfangen (Walker 1985). Eine Referenzmessung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Temperatur wird verwendet, um die Signalwerte der Kamera in Temperaturen umzurechnen.

Bei der Anwendung von optischen Messverfahren, beispielsweise der Fluoreszenz-Thermometrie, ist der Brechungsindex des Strömungsmediums und der durchleuchteten Bauteile von besonderer Bedeutung für die Auswertung der Ergebnisse. Die Vermischung von Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte bzw. Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Temperaturen führt zu einer inhomogenen Brechungsindexverteilung im Beobachtungsraum. Als Resultat dessen durchqueren Lichtstrahlen das Medium nicht geradlinig, sondern werden gebeugt.

In Abbildung 1 ist die Brechungsindexverteilung in der Mischungszone eines rohrförmigen T-Stücks dargestellt (vgl. Prasser et al. 2008). Bei der Vermischung von Wasser mit Tempe-

peraturen von 20 °C resp. 280 °C bei 75 bar variiert der Brechungsindex in der Mischungszone zwischen 1,24 bis 1,335. Dies entspricht einer Brechungsindexabweichung von ca. 7 %.

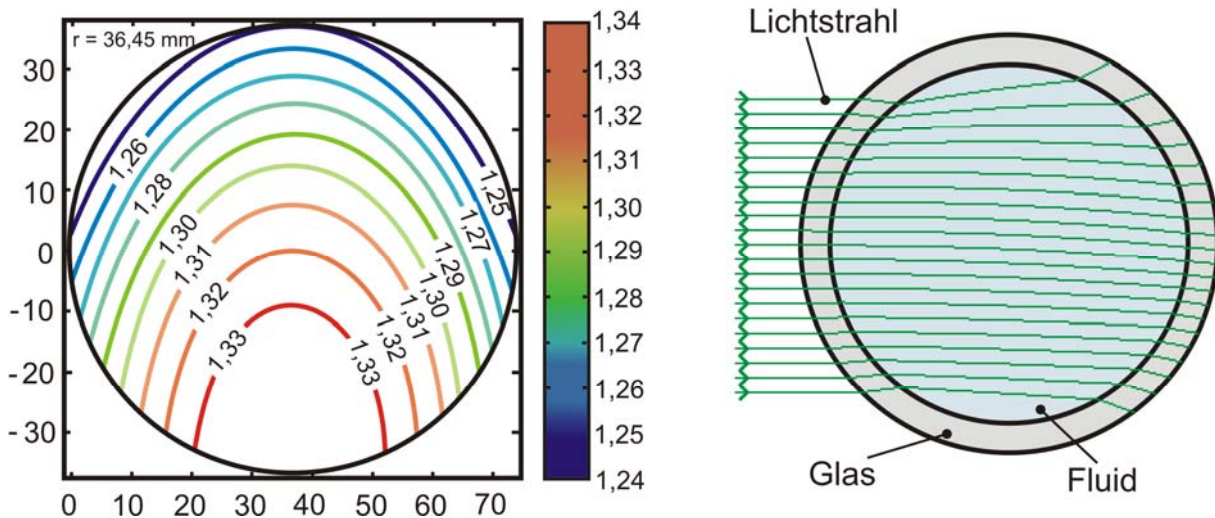


Abbildung 1: Beispiel einer Brechungsindexverteilung in einer Mischungszone (l), simulierte Lichtstrahlausbreitung in der Mischungszone (r)

Für die numerische Untersuchung der Strahlausbreitungsrichtung im T-Stück wurde die Optik-Simulations-Software Zemax eingesetzt. Simuliert wurde die Ausbreitung eines Bündels kollimierter, grüner Laserlichtstrahlen in einem Glasrohr, in dem die Vermischung der Flüssigkeiten stattfindet. In Abbildung 1 rechts ist die Brechung der Strahlen beim Durchgang durch das Glasrohr dargestellt. Der Brechungsindexunterschied zwischen Umgebung und Glasrohr bewirkt eine Ablenkung der Strahlen beim Eintritt in das Glas. Dieser ist bei isothermen Randbedingungen unabhängig von den Vorgängen in der Mischungszone und deshalb stationär. In der Rohrströmung werden die Strahlen orthogonal zum lokalen Brechungsindexgradienten gebrochen. Aufgrund des instationären Mischungsvorgangs ändert sich die Brechungsindexverteilung über die Zeit. Ein Verfahren zur Kompensation dieses Effekts gibt es noch nicht. Aus diesem Grund sind unter solchen Bedingungen keine quantitativen Fluoreszenz-Temperaturmessungen möglich.

Das beschriebene Problem beschränkt den Einsatz von optischen Messtechniken auf Untersuchungsfälle mit Temperaturdifferenzen kleiner als 30 K. Um Messungen bei höheren Temperatur-/ Brechungsindexunterschieden zu ermöglichen, wurde das Verfahren der induzierten Fluoreszenz-Thermometrie für wandnahe Anwendungen angepasst.

Fluoreszenz im optisch dichten System

Bei der Beobachtung eines Lichtstrahls, der ein Messvolumen mit einer optisch vollständig transparenten Flüssigkeit durchquert, können keine wesentlichen Änderungen in seiner Intensität festgestellt werden. Die Moleküle der Flüssigkeit streuen einen kleinen Teil des Lichts, verändern im idealisierten Fall aber nicht die spektralen Eigenschaften des Lichtstrahls. Wird der transparenten Flüssigkeit eine sehr kleine Menge eines Farbstoffs hinzugefügt, sind Farbstoffmoleküle in Ausbreitungsrichtung des Lichts zu erwarten. Mit einer farbstoffabhängigen Wahrscheinlichkeit absorbieren diese Moleküle Licht und emittieren es zu meist mit etwas geringerer Energie wieder (Rotverschiebung). Integral betrachtet führt dieser Absorptionsvorgang zur Reduktion der Strahlintensität. Diese Reduktion der Lichtstrahlintensität wird für sog. optisch dünne Systeme sehr klein gehalten. Angestrebt wird eine Absorption von weniger als 5 Prozent, weil dadurch die Anregungsintensität für Farbstoffmoleküle unabhängig von ihrer Position im Lichtstrahl ist. Unter solchen Bedingungen kann ein externer Beobachter nicht unterscheiden, in welcher Region die Moleküle mehr oder weniger Energie absorbiert haben.

Werden relativ große Mengen eines oder mehrerer Farbstoffe in das Messvolumen eingebracht, so steigt die Interaktionswahrscheinlichkeit. Dann gibt es nahezu keinen Lichtstrahl mehr, der das Messvolumen ohne Interaktion mit einem Molekül passiert. Dies führt dazu, dass ein exponentieller Abfall der Anregungsintensität entlang der Eindringtiefe in das Messvolumen erfolgt. Ein externer Beobachter erhält nun hauptsächlich reemittiertes Licht der Farbstoffe aus der Anregungszone, während er aus Bereichen größerer Eindringtiefe deutlich weniger Licht zur Analyse erhält. Letzteres gilt es bei der bisherigen Anwendung der induzierten Fluoreszenz-Thermometrie zu vermeiden. Für wandnahe Anwendungen kann dieser Effekt jedoch in geeigneter Weise ausgenutzt werden.

Grundlegende Gleichungen

Im Folgenden werden die Gleichungen für die optisch dünnen und dichten Fälle beschrieben. Die Intensität einer Fluoreszenzemission I_F eines Farbstoffs hängt von der Anregungsintensität in der Nähe des Farbstoffmoleküls ab. Die Anregung I_a kann monochromatisch oder polychromatisch erfolgen, der betreffende Farbstoff muss nur korrespondierende Absorptionsbanden für die verwendeten Anregungswellenlängen besitzen. Für jede Anregungswellenlänge λ_{anr} besitzt ein Farbstoff einen spezifischen, temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten ε . Die Absorption von Lichtquanten führt zur Anregung des Farbstoffmoleküls. In Abhängigkeit der möglichen Anregungszustände des Moleküls bestehen unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für eine bestimmte Energiereemission. Die Wahrscheinlichkeit einer Emission im optischen Bereich des Spektrums wird vom wellenlängenabhängigen Quanteneffizienzkoeffizient ϕ angegeben. Die Fluoreszenzemission I_F ist darüber hinaus in nichtlinearer Weise von der Konzentration c abhängig:

$$I_F(\lambda_{ems}) = f(I_a(\lambda_{anr}), \varepsilon(\lambda_{anr}, T), \phi(\lambda_{anr}), c) \quad (1)$$

Fluoreszenz = f (Anregung, Absorption, Quanteneffizienz, Konzentration)

Gleichung 1 wird mit folgenden Annahmen für die Anwendung der Fluoreszenz-Thermometrie in einem optisch dünnen System umgeformt:

- Es wird eine spezifische Gesamtintensität betrachtet, welche sich als Integral der spektralen Antwort des Farbstoffs errechnet
- Quanteneffekte sind vernachlässigbar
- Anregungslicht ist monochromatisch
- Geringe Farbstoffkonzentrationen liegen vor
- Es gibt neben der Temperaturabhängigkeit keine weiteren Einflussparameter
- Es wird ein Kamerasystem mit perfekten spektralen Eigenschaften verwendet

Die Umformung ergibt:
$$I_F = I_a C_{\varepsilon\phi} (T_{Farbstoff}) c \quad (2)$$

Dies ist die klassische Form der Gleichung für die Fluoreszenzantwort eines Farbstoffs in einem flüssigen System. Für den Lösungsschluss wird der neue Koeffizient $C_{\varepsilon\phi}$ benötigt, der in einer Kalibrierung bestimmt werden kann. Im Anschluss kann die Temperatur bei konstant gehaltener Konzentration oder die Konzentration bei isothermen Randbedingungen bestimmt werden.

Wie bereits erwähnt, wird für wandnahe Anwendungen ein optisch dichtes System angestrebt. Dafür müssen hohe Farbstoffkonzentrationen eingestellt werden. Diese bewirken einen exponentiellen Abfall der flächenbezogenen Anregungsintensität \hat{I}_R in der Nähe der Wand (Anmerkung: flächenbezogene Größen werden mit einem Dach gekennzeichnet, um sie von volumenbezogenen Größen zu unterscheiden).

Fällt ein Lichtstrahl parallel zur Wandnormalen in das Messvolumen ein, so ändert sich dessen Intensität als Funktion des Wandabstands (Koordinate w) bzw. entlang des Strahlwegs bei gegebener Anregungsintensität \hat{I}_0 nach:

$$\hat{I}_r(r_w) = \hat{I}_0 \cdot e^{-\int_0^{r_w} \varepsilon(T_{\text{Farbstoff}}(w)) c dw} \quad (3)$$

Die Intensitätsänderung hängt hierbei maßgeblich von der Konzentration des Farbstoffs c und in geringem Maß vom Absorptionskoeffizienten ε ab.

Die im Farbstoff absorbierte Leistung pro Volumen I_a für einen bestimmten Wandabstand r_w lässt sich aus der Ableitung der Gleichung 3 bestimmen:

$$I_a(r_w) = \left. \frac{d\hat{I}_r(w)}{dw} \right|_{r_w} \quad (4)$$

Die Ableitung besitzt wiederum eine Exponentialform, demnach gilt:

$$I_a(w) \propto \hat{I}_r(w) \quad (5)$$

Bei der praktischen Umsetzung sollte darauf geachtet werden, dass die Anregungsintensität nicht zu groß wird, um nicht-lineare optische Effekte vernachlässigen zu können.

Lösungen der Grundgleichungen für ein optisch dichtes System

Die beschriebenen Gleichungen für ein optisch dichtes System können unter Zuhilfenahme von Farbstoffabsorptions- und Emissionsspektren und den notwendigen Parametern explizit gelöst werden.

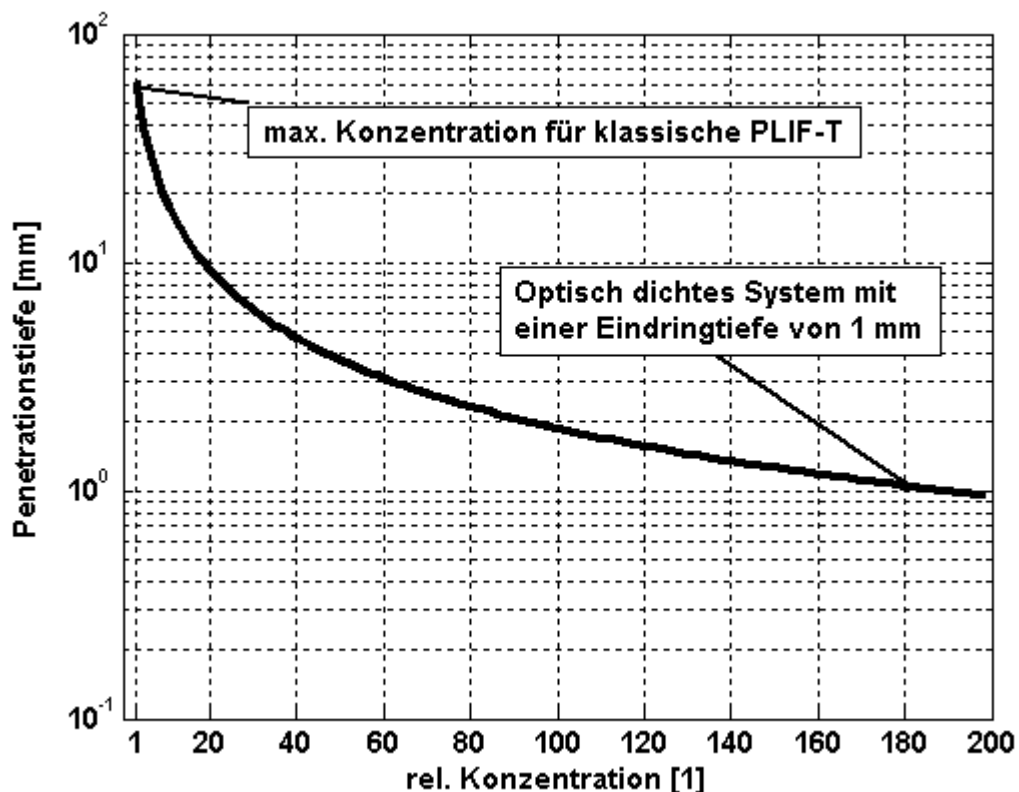


Abbildung 2: Berechnete Penetrationstiefe für eine wässrige Farbstofflösung

Von besonderem Interesse ist die Weglänge, welche das Anregungslicht in einem Messvolumen zurücklegt, bevor die Anregungsintensität so gering ist, dass die resultierende Fluor-

reszenzintensität durch ein reales Kamerasystem nicht mehr detektiert werden kann. Diese sog. Eindring-/ bzw. Penetrationstiefe l_p wird hier definiert als Intensitätsverhältnis für welches gilt:

$$\frac{I_a(w = l_p)}{I_a(w = 0)} = 0.05 \quad (6)$$

Für die Berechnung wurde das Model eines parallel zur Wandnormalen einfallenden, monochromatischen Lichtstrahls (532 nm) in einer wässrigen Rhodamin-Farbstofflösung verwendet. In Abbildung 2 ist die Penetrationstiefe in Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration aufgetragen. Sie fällt mit steigender Konzentration asymptotisch gegen Null. Die maximale Konzentration für die Anwendung der planaren laserinduzierten Fluoreszenz-Thermometrie (für ein bereits relativ dichtes optisches System) ist ca. einhundertachtzigmal kleiner als für die Anwendung der wandnah induzierten Fluoreszenz-Thermometrie. Dies bedeutet, dass je nach Größe des Flüssigkeitsvolumens für einen Versuch größere Mengen eines Farbstoffs oder mehrerer Farbstoffe zur Verfügung stehen müssen, was aus Kostengründen die Anzahl der in Frage kommenden Farbstoffe erheblich reduziert.

Kleine Eindringtiefen sind durch hohe spezifische Absorptionskoeffizienten ($\varepsilon \cdot c$, siehe Gleichung 3) erzielbar. Für die zur Verfügung stehenden orange-/gelb-emittierenden Farbstoffe, welche mit blau / grünem Licht angeregt werden können (z. B. Rhodamine), sind in wässrigen Lösungen Penetrationstiefen von ca. 1 Millimeter realisierbar. Beschränkt wird diese Eindringtiefe durch die geringe Löslichkeit der Farbstoffe.

Temperatursensitivität des Verfahrens

Die Kalibrierung eines optischen Systems zur Temperaturmessung liefert eine Beziehung zwischen der detektierten Emission und der Temperatur (siehe Gleichung 2). Die Temperaturänderung wirkt sich maßgeblich auf die Quanteneffizienz ϕ des Farbstoffs bzw. den Koeffizienten $C_{\varepsilon\phi}$ aus, während der Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten ε vernachlässigbar klein ist. Demnach variiert bei einer Temperaturänderung die Fluoreszenzintensität der angeregten Moleküle, die Penetrationstiefe bleibt aber nahezu konstant.

In einem optisch dichten System führt die beschriebene Form der Anregung zu einer exponentiell abklingenden Anregungsverteilung in Wandnähe. Blickt ein Beobachter co-axial zum einfallenden Lichtstrahl in das Messvolumen kann er nicht unterscheiden, aus welchem Wandabstand das Licht ausgesandt wurde. Die Ortsauflösung des Systems ist demnach direkt an die Penetrationstiefe gekoppelt. Alle Temperaturen innerhalb der Penetrationslänge werden daher entsprechend der Anregungsverteilung mit exponentieller Gewichtung gemittelt.

Die Temperatureauflösung entspricht in etwa der der PLIF-T. Bei beiden Verfahren ist der Dynamikumfang der Kamera die maßgebliche Hardware- und die hinreichende Fluoreszenzintensität die optische Voraussetzung. Wird ein relativ sensitiver 12 Bit CCD-Chip und eine Signalaussteuerung von 75% für die Messung verwendet, kann mittels eines Farbstoffs mit einem mittleren Temperaturkoeffizienten von $-0,5 \% K^{-1}$ im Bereich zwischen $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Temperatureauflösung kleiner als $0,1\text{K}$ realisiert werden (vgl. Klein 2008).

Die Messgenauigkeit hängt auch von der Geometrie und der Lichtquelle ab, die direkten Einfluss auf die Bestrahlung der Anregungszone haben. Da die Anregungen nahezu unabhängig von Brechungsindexänderungen im Messvolumen sind, ist der Temperatureinsatzbereich theoretisch unbeschränkt und praktisch nur von der Verfügbarkeit der Farbstoffe begrenzt.

Experimenteller Aufbau am Beispiel einer Rohrströmung

Ein prinzipieller Messaufbau zur Anwendung der wandnahen Fluoreszenz-Thermometrie ist in Abbildung 3 dargestellt. Als Lichtquelle wird eine kollimierte Hochleistungs-LED (1) verwendet (emittiert z. B. grünes Licht). Diese liefert bei relativ konstanter Leistung ein homogenes, speckelfreies (unstrukturiertes) Leuchtbild, eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens. Das Licht wird mittels eines dichroitischen Spiegels (2) in das Messvolumen projiziert. Die Kamera (3) wird koaxial zum Anregungslicht ausgerichtet und empfängt das Fluoreszenzlicht der aktivierten Farbstoffmoleküle aus der wandnahen Anregungszone (4). Die Filter vor der LED und der Kamera beschränken die Lichttransmission. LEDs besitzen i. d. R. ein Emissionsspektrum das breiter als 50 nm ist. Die Spektralanteile, welche sich mit der Farbstoffemission überschneiden, müssen mittels eines Anregungsfilters (Bandpass) geblockt werden. Für Rhodamin-Farbstoffe können beispielsweise eine LED mit einem Emissionsmaximum bei 520 nm und ein Anregungsbandpass mit einer ähnlichen zentralen Wellenlänge verwendet werden. Als Emissionsfilter kommen herkömmliche LIF-Langpassfilter mit einer Durchlasswellenlänge von 550-580 nm in Frage.

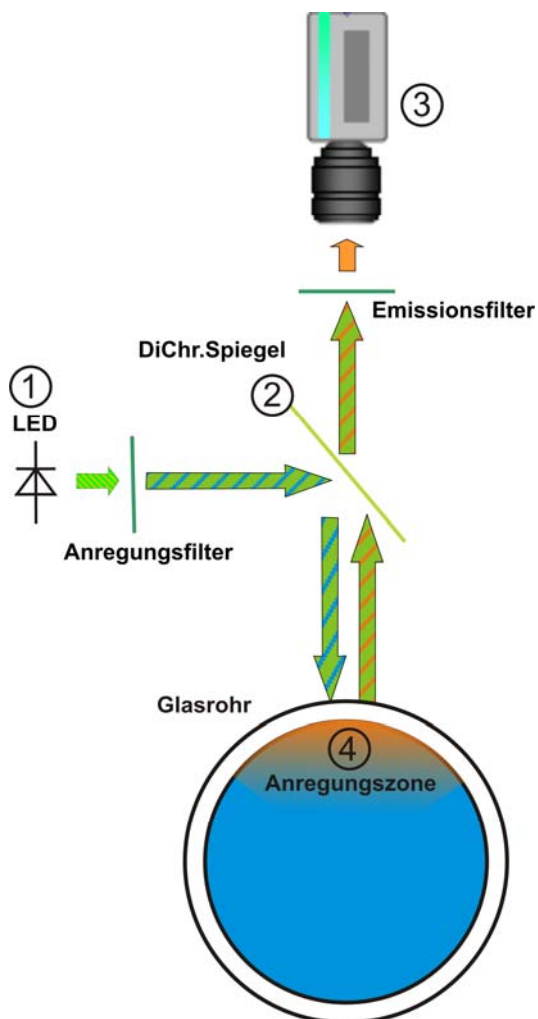


Abbildung 3: Aufbau für die wandnahe LED-induzierte Fluoreszenz-Thermometrie

Literatur

Crimaldi, J.P., 2008: "Planar laser induced fluorescence in aqueous flows", Experiments in Fluids, 44, S. 851-863.

Klein, Ch., 2008: "Entwicklung eines Messverfahrens zur Bestimmung des Temperaturfeldes in Mikrowärmeübertragerkanälen, Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

Kuschewski, M., Kulenovic, R., Laurien, E., 2011: "Experimental setup for the investigation of fluid-structure-interactions in a t-junction", Proc. of the 14th International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermalhydraulics, NURETH-14, Toronto, Ontario, Canada.

Prasser, H.-M., Manera, A., Niceno, B., Simiano, M., Smith, B., Walker, C., Zboray, R., 2008: "Fluid Mixing at a T-junction", Proc. of the Workshop on Experiments and CFD Code Application to Nuclear Reactor Safety, Grenoble, France.

Schorr, J., 2003: "Entwicklung und Anwendung von Fluoreszenztracer-Verfahren für die lasergestützte, abbildende Spraydiagnostik", Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.

Walker, D.A., 1985: "A fluorescence technique for measurement of concentration in mixing liquids", J. Phys. E:Sci. Instrum., Nr. 20, S. 22-24.

Das Licht wird mittels eines dichroitischen Spiegels (2) in das Messvolumen projiziert. Die Kamera (3) wird koaxial zum Anregungslicht ausgerichtet und empfängt das Fluoreszenzlicht der aktivierten Farbstoffmoleküle aus der wandnahen Anregungszone (4). Die Filter vor der LED und der Kamera beschränken die Lichttransmission. LEDs besitzen i. d. R. ein Emissionsspektrum das breiter als 50 nm ist. Die Spektralanteile, welche sich mit der Farbstoffemission überschneiden, müssen mittels eines Anregungsfilters (Bandpass) geblockt werden. Für Rhodamin-Farbstoffe können beispielsweise eine LED mit einem Emissionsmaximum bei 520 nm und ein Anregungsbandpass mit einer ähnlichen zentralen Wellenlänge verwendet werden. Als Emissionsfilter kommen herkömmliche LIF-Langpassfilter mit einer Durchlasswellenlänge von 550-580 nm in Frage.

Eine Anwendung dieses Messverfahrens ist in Kuschewski et al. 2011 zu finden.