B205 フォトクロミズムの流体計測への応用

(スピロピラン系色素の基本特性)

名古屋大学工学部 新美智秀

岐阜大学工学部 山下新太郎

名古屋大学工学部 藤本哲夫

名古屋大学大学院 竹中康弘○

Application of Photochromism to Fluid Measurements
(Fundamental Properties of Photochromic Dyes of Spiropirans)

Tomohide NI-IMI^{*}, Shintaro YAMASHITA^{**}
Tetsuo FUJIMOTO^{*} and Yasuhiro TAKENAKA^{*}

In this research, fundamental experiments for application of photochromism to fluid measurements and flow visualization are carried out. For use of photochromism in fluid measurements and flow visualization, it is necessary that the most suitable density of dye and power of the laser are selected. The excimer laser beam (wave length = 308 nm) is used to form a dye trace. The dye is dissolved in ethanol. Length and thickness of the dye trace, depending on the concentration of dye (0.04-0.00075 weight %), are measured by a CCD camera. It is found that the length of the dye trace is longer for low concentration of dye than for high concentration. The approximated distributions of thickness of the dye trace enables to predict the length of the trace depending on the concentration of dye.

1. 緒言

現在使用されている流れの可視化計測手法のうち、多くは流れ場に乱れを引き起こすものであり、高精度な計測は期待できない。しかし、近年ではレーザ流速計に代表されるような流れを乱さない光学的な計測手法が注目されている。その1つにフォトクロミズムを利用して流れ場の中にタイムラインを発生させる方法がある。フォトクロミズムとは、紫外光または短波長の可視光の照射により、可視部の吸収スペクトルに可逆的でしかも著しい変化が起こる現象である。なお、逆過程は別の波長の光照射、または熱的に起こる。

このフォトクロミズムによる流れの可視化及び計測は、PopovichとHummelが壁面近傍の乱流の計測をするのに初めて用いた⁽¹⁾。またMarschallらのグループは、フォトクロミズムを用いて油滴内部にタイムラインを発生させて速度分布を調査した⁽²⁾。最近では、2本のレーザ光を交差させてタイムライン上により鮮明な点を形成させたり、液-液2相流の両相に同時にタイムラインを発生させることにより界面の運動について調べる試み⁽³⁾がなされている。

本研究では、入手の容易な5種類のスピロピラン系のフォトクロミック色素について、色素濃度に対する発色した線の長さ及び発色強度等の基本特性を調査し、フォトクロミズムの流れの可視化、特にタイムラインの形成への応用について考察した。

2. スピロピラン系色素のフォトクロミズム

本研究では、図1に示した5種類のフォトクロミック色素について調査した。以下では、

^{*} Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-01.

^{**} Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu 501-11.

各色素を図に示した番号で呼ぶ。これらの色素は、図1で示したように溶媒中で紫外光の照射によりC-O結合の可逆的イオンの開裂によるメロシアニン構造への異性化を起こす。これらの色素は、発色が鮮明で、光感度も高く、また逆反応は熱運動だけでなく可視光の照射によっても起こるなどの特徴を有し、流れの可視化に非常に有用である。

3. 実験装置及び実験方法

図2に本研究で使用した実験装置を示す。フォトクロミック色素を発色させるための紫外光の光源として、エキシマ・レーザ (Lumonics TE430-z XeCl発振 波長308 nm 出力2W/150pps) を使用した。本研究では、フォトクロミズムをタイムラインの形成に応用することを考慮し、1パルスのレーザ光の入射による色素の発色について調査した。また、レーザ光を集光し、縦と横の広がり角の違いを補正するために、平凸レンズ ($f=1000$) とシリンドリカルレンズ ($f=300, 400$) を用いた。更にピンホールによりレーザ光を直径1mmの平行光にした。フォトクロミック色素の溶媒にはエチルアルコール (純度 99.5 %) を用いた。溶液を入れるビーカー (100 mm×50 mm) はパイレックスガラスで製作し、レーザ光が入射する面だけは紫外線透過用フィルタを用いた。フォトクロミック色素の発色する様子は、CCDカメラ (東京電子 CS5323B) によって撮像され、その分解能は約0.13mmである。撮像されたカラー画像は、ビデオフレームメモリ (HAMAMATSU C1900) によってモノクロ画像に変換された後、256階調に量子化される。発色した線上の発色強度分布は、背景との差として量子化されたデジタル値で得られ、発色した線の長さはそれが0となる点を線の終点として計測した。

4. 実験結果

4. 1 発色した線の長さとお発色強度

レーザ光を入射すると、色素①～④は紫色に、色素⑤は赤紫色に発色する。しかし、色素①はレーザ光の入射後、瞬間的に脱色してしまうため、流れの可視化には適用できない。図3、4に色素②～⑤の色素濃度に対する発色した線の長さ及び最大発色強度 (入射点での発色強度) を示す。発色した線は色素濃度が低くなるにつれ次第に薄く長くなり、ある色素濃度においてピークを迎え、それより低い濃度ではむしろ短くなる。これは、色素濃度が低いほど色素による吸収が少ないためレーザ光は入射点から離れた位置まで透過する

Fig. 1 Photochromism and Photochromic dyes

Fig. 2 Experimental apparatus

Fig. 3 Length of a trace depending on dye concentration for each dye

Fig. 4 Thickness of a trace depending on dye concentration for each dye

が、色素濃度が低すぎると発色が弱すぎて線の形成を確認できないためである。各色素について発色した線の長さを比較すると、色素濃度0.005%以上ではあまり差がみられないが、さらに低い濃度では色素⑤が著しく大きな値をもつ。発色強度も他より大きな値をもつことから、本研究で調査した5種類のうちでは、色素⑤が最も有用であることが分かった。

4. 2 発色強度分布の近似

本研究で得た各色素の各濃度に対する発色強度分布を理論に基づいて近似し、発色した線の長さや発色強度の予測が可能かどうか調査した。

フォトクロミズムは、レーザ照射によるフォトクロミック色素の吸収スペクトルの変化によって発色が起こる。したがって、発色強度はレーザ照射により反応したフォトクロミック色素分子の数に比例する。つまり、それぞれの色素は決まった量子収率を有するので、発色強度は色素が吸収した光量に比例することになる。

吸収物質を含んだ溶液の中に単色で一様な強度 I_0 の励起光を入射したとき、距離 x での光の強度を $I(x)$ とすると、Lambert-Beerの法則より、

$$I(x) = I_0 e^{-kcx} \quad (1)$$

となる。ここで I_0 、 $I(x)$ は単位時間に単位面積を通過する光の強度、 k は吸光係数、 c は吸収物質の濃度である。距離 x における単位時間、単位体積あたりの励起光の吸収量は、

$$A(x) = I_0 k c e^{-kcx} \quad (2)$$

となる。フォトクロミック色素分子の量子収率と、発色強度をフレイムメモリにより量子化する際の変換係数との積を η とすると、実際に得られる発色した線上の発色強度分布は、

$$S(x) = I_0 \eta k c e^{-kcx} \quad (3)$$

となる。そこで、実験で得られた各濃度の発色した線上の発色強度分布を最小2乗法で式(3)の形に近似した。その結果として各濃度について得られた係数 k と $I_0 \eta k c$ を色素濃度 c の一次関数として最小2乗近似して、各色素について以下の結果を得た。

色素② : $S(x) = 968ce^{-26.1cx}$

Fig. 5 Length of a trace calculated by the approximated thickness distribution

Fig. 6 Thickness of a trace calculated by the approximated thickness distribution

色素③ : $S(x) = 1060ce^{-24.1cx}$

色素④ : $S(x) = 3010ce^{-35.0cx}$

色素⑤ : $S(x) = 6150ce^{-45.3cx}$

(色素濃度 c (重量%)

距離 x (mm))

図5, 6にこの結果を使って得た色素濃度に対する発色した線の長さ及び最大発色強度を示す。最大発色強度について図4の実測値と比較すると、色素濃度が高い場合には実測値のほうが小さい値をとっている。これは、室温、照明下でのサーモクロミズムやフォトクロミズム反応により溶液がいくらか着色してしまうため、背景との差として求めた発色強度が小さくなったと考えられる。これを除けば、線の長さ、最大発色強度ともに実測値とよく一致している。また入射するレーザーの強度を変化させて調査したところ、発色強度は式(3)に示されるとおりレーザーの強度に比例することが確かめられ、このことからここで得た式の妥当性を確認できた。

5. 結論

本研究では、フォトクロミズムの流体計測への応用に関して5種類のフォトクロミック色素の基本特性について調査し、次のような結果が得られた。

(1) 各色素について、発色した線の長さ及び最大発色強度を調査したところ、色素⑤が最もタイムラインの形成に適していることがわかった。実際に流れの計測に利用する際には、使用するレーザーの強度及び計測対象の大きさに合わせて、色素濃度0.01~0.001%の範囲で使用すれば、十分な発色強度が得られる。

(2) 実験で得られた発色強度分布から求めた近似式を用いて、各条件下での発色した線の長さ等の予測を可能にした。

本研究は文部省科学研究費補助金[一般研究(C)]の援助を受けており謝意を表する。

6. 参考文献

- (1) Popovich A.T. and Hummel R.L., Chem. Eng. Sci., vol. 22, pp. 21-25, 1967
- (2) E. Marscall, G.R. Johnson and T. McWaid, Rev. Sci. Instrum., vol. 56(2), pp. 264-267, 1985
- (3) E. Marscall and T. McWaid, Experimental Thermal and Fluid Science, pp. 232-241, 1990