慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	熱流動非線形ラマン散乱イメージング法構築による異相界面分子吸着現象の非侵襲解明
Sub Title	Non-intrusive elucidation of molecular adsorption phenomena at interface between different phases by development of nonlinear Raman scattering imaging for thermofluid dynamics
Author	佐藤, 洋平(Sato, Yohei)
Publisher	
Publication year	2015
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2014.)
JaLC DOI	
Abstract	熱流動異相界面における分子吸着や反応・分離を支配するイオン層電位形成メカニズムの解明に向けて, 二波長自発ラマンイメージングによる熱流動界面の温度時空間分布および速度・温度時空間分布の非侵襲同時センシング法, エバネッセント波照射自発ラマンイメージング法による固液界面極近傍の濃度分布非侵襲センシング法, そして非線形ラマン散乱光を用いた電解質溶液中多種イオン群濃度分布非侵襲センシング法の開発を行った。マイクロデバイス内に蛍光プローブを混入することなく, 非侵襲にて異相界面における熱流動の速度, 温度や濃度分布を計測することが可能となった。 This research work focused on the development of non-intrusive sensing technique of thermofluid dynamics in order to investigate molecular absorption and formation mechanism of ion layer in the vicinity of interface between different phases. The following techniques were proposed in this work: (i) spatiotemporal distribution of temperature in microchannel by two-wavelength spontaneous Raman imaging, (ii) spatiotemporal distribution of velocity and temperature in microchannel by two-wavelength spontaneous Raman imaging, (iii) molecule concentration distribution in the vicinity of liquid-solid interface by total internal reflection spontaneous Raman imaging and (iv) ion concentration distribution in microchannel by coherent anti-Stokes Raman scattering. It can be concluded that non-intrusive measurements of velocity, temperature and concentration were achieved by Raman scattering, which means that fluorescent particles and dye are no longer required.
Notes	研究種目 : 基盤研究(A) 研究期間 : 2011 ~ 2014 課題番号 : 23246037 研究分野 : ナノ・マイクロ熱流体工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_23246037seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　２７　年　　５　月　２５　日現在

機関番号：　３２６１２
研究種目：　基盤研究(A)
研究期間：　2011～2014
課題番号：　２３２４６０３７

研究課題名（和文）熱流動非線形ラマン散乱イメージング法構築による異相界面分子吸着現象の非侵襲解明

研究課題名（英文）Non-intrusive elucidation of molecular adsorption phenomena at interface between different phases by development of nonlinear Raman scattering imaging for thermofluid dynamics

研究代表者

佐藤　洋平（SATO, Yohei）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：００３４４１２７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　38,000,000円

研究成果の概要（和文）：熱流動異相界面における分子吸着や反応・分離を支配するイオン層電位形成メカニズムの解明に向けて、二波長自発ラマンイメージングによる熱流動界面の温度時空間分布および速度・温度時空間分布の非侵襲同時センシング法、エバネッセント波照射自発ラマンイメージング法による固液界面極近傍の濃度分布非侵襲センシング法、そして非線形ラマン散乱光を用いた電解質溶液中多種イオン群濃度分布非侵襲センシング法の開発を行った。マイクロデバイス内に蛍光プローブを混入することなく、非侵襲にて異相界面における熱流動の速度、温度や濃度分布を計測することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：This research work focused on the development of non-intrusive sensing technique of thermofluid dynamics in order to investigate molecular absorption and formation mechanism of ion layer in the vicinity of interface between different phases. The following techniques were proposed in this work: (i) spatiotemporal distribution of temperature in microchannel by two-wavelength spontaneous Raman imaging, (ii) spatiotemporal distribution of velocity and temperature in microchannel by two-wavelength spontaneous Raman imaging, (iii) molecule concentration distribution in the vicinity of liquid-solid interface by total internal reflection spontaneous Raman imaging and (iv) ion concentration distribution in microchannel by coherent anti-Stokes Raman scattering. It can be concluded that non-intrusive measurements of velocity, temperature and concentration were achieved by Raman scattering, which means that fluorescent particles and dye are no longer required.

研究分野：　ナノ・マイクロ熱流体工学

キーワード：　熱流動非侵襲センシング　非線形ラマン散乱　CARS　自発ラマン散乱　ラマンイメージング　エバネッセント波　熱流動多変量分布　校正曲線

１．研究開始当初の背景

マイクロ熱流体デバイス性能を決定する主要因は、熱流動現象を支配する物理量（速度、温度や濃度等）時空間分布の計測精度であることから、研究代表者は蛍光プローブ混入によるナノ・マイクロ高精度熱流動計測技術を確立してきたが、蛍光プローブの潜在的な制約（凝集や吸着等）により、熱流動中の分子やイオンの挙動そのものを実験的に把握することが困難であった。今後は、熱流動を伴う異相界面における分子吸着や反応・分離に関する物理現象解明のため、理想的な非侵襲計測技術が望まれている。

２．研究の目的

マイクロチャネル内実流動場に蛍光粒子や色素を全く混入しない理想的な完全非侵襲熱流動センシング法の確立に向けて、分子やイオンからの自発ラマン散乱光および非線形ラマン散乱光を用いた速度、温度および濃度時空間分布の非侵襲センシング技術の開発を行う。本研究では、液体中の分子固有の振動に起因するラマンスペクトル（Chemical fingerprint = 分子の化学的指紋）の強弱に基づいているため、熱流動中の分子やイオンの挙動そのものを的確に把握することが可能となる。

３．研究の方法

(1)二波長自発ラマンイメージングによる温度時空間分布非侵襲センシング法の開発

水の OH 基伸縮振動に起因するラマンバンドの温度依存性に着目し、等吸収点（3,460 cm^{-1}）を基準にして自発ラマン散乱光を二波長に分割することにより、2 台の EM-CCD カメラにて水からのラマン散乱光強度分布を撮像し、温度時空間分布を算出した。

(2)二波長自発ラマンイメージングによる速度・温度時空間分布非侵襲同時センシング法の開発

水の等吸収点（3,460 cm^{-1}）を基準にして自発ラマン散乱光を二波長に分割し、マイクロチャネル流内の熱トレーサーからの、各時刻におけるラマン散乱光ピーク値の移動量を用いることによって、速度・温度時空間分布同時センシング法の定量的評価を行った。

(3)エバネッセント波照射自発ラマンイメージング法による固体・液体界面極近傍の濃度分布非侵襲センシング法の開発

励起光として全反射によるエバネッセント波を用いることにより，界面極近傍の水・重水濃度分布の非侵襲センシング法の開発を行った。水と重水とでは、ピーク波長を有するラマンシフトが著しく異なるため、EM-CCD カメラにそれぞれのラマンシフトに合致したフィルタを装着することにより、ラマン散乱光強度と、水と重水の混合比との相関関係である校正曲線の取得が可能となった。

(4)非線形ラマン散乱光を用いた多種イオン群濃度分布非侵襲センシング法の開発

ラマン散乱光を増大させたコヒーレント・アンチストークスラマン散乱（CARS）光を用いて、イオン群濃度変化に応じた CARS 光強度変化を定量的に示す校正曲線を取得し、多種イオン群からなる実流動混合場の濃度分布非侵襲センシング法の開発を行った。ポンプ光およびストークス光の揺らぎ等の散乱光強度への影響を除去するために、顕微鏡、分光器、光学系および EM-CCD カメラから構成される受光システムを２セット構築し、参照散乱光強度から CARS 光強度比を求める画期的なシステムの開発に成功した。

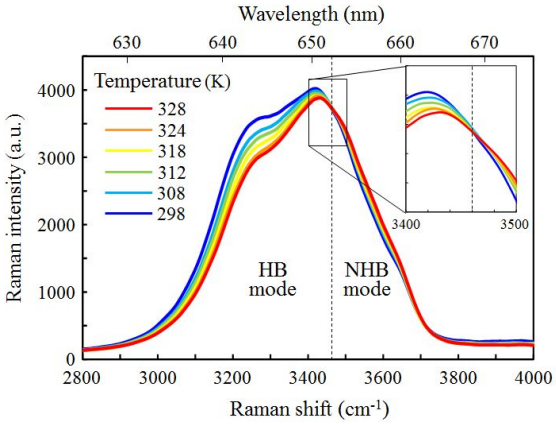


図１　水のラマンスペクトルの温度依存性。

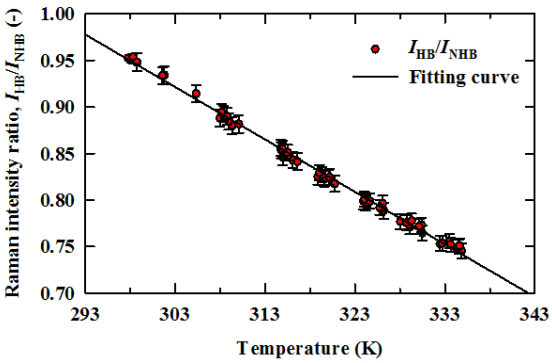


図 2　ラマン散乱光強度比と水の温度との相関関係。

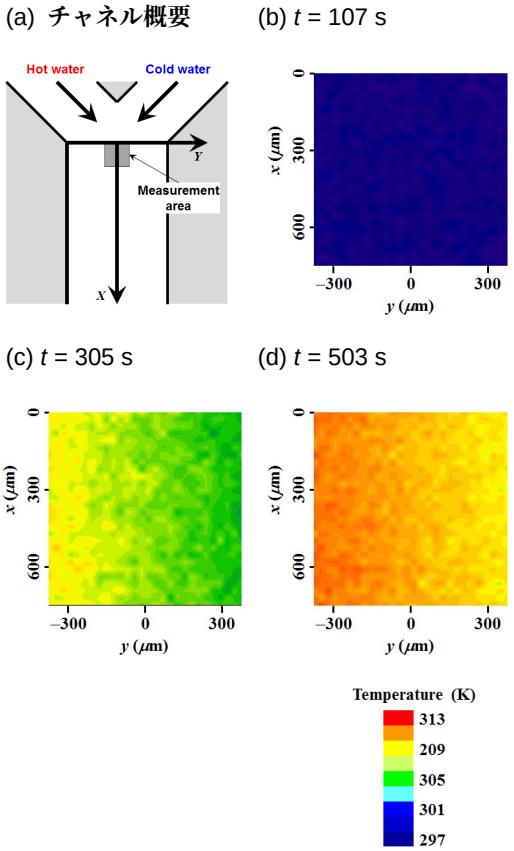


図 3　Y 字型マイクロチャネルにおける水の時系列温度分布。

４．研究成果

(1)<u>マイクロチャネル流の温度時空間分布</u>

図１に示す水のラマンシフトより、高温になるにつれて水分子間の水素結合が切断されるため、等吸収点 3,460 cm^{-1} 以下の HB（Hydrogen-bonded）領域では温度上昇とともに散乱光強度は減少し、一方 3,460 cm^{-1} 以上の NHB（Non hydrogen-bonded）領域では増加する。HB 及び NHB 領域における散乱光強度比分布を算出したところ、図２に示すように 298～338 K において線形な関係が示された（以降、校正曲線と呼ぶ）。Y 字型マイクロチャネル流の温度時空間分布を 2 台の EM-CCD カメラ（HB 及び NHB 領域からの散乱光）にて撮像し、校正曲線を適用することにより、図３に示す温度分布時系列変化の定量的可視化に成功した。尚、空間分解能は、6.0 μm × 6.0 μm であった。

(2)<u>マイクロチャネル流の速度・温度時空間分布非侵襲同時センシング法の評価</u>

シリンジポンプおよびホットプレートを用いてマイクロチャネル内に熱トレーサーを発生させ、自発ラマン散乱光を 2 台の EM-CCD カメラにて撮像した。EM-CCD カメラのゲイン、計測領域の大きさおよび空間平均を施すピクセル数に着目し、速度・温度時空間分布同時非侵襲センシング法の定量的評価を行った。計測される温度のみかけのばらつきと EM ゲインとの関係，そして空間平均を施すピクセル数との関係をそれぞれ図４及び５に示す。EM ゲインの増加，更にビニング数の増加に伴ってばらつきは減少するが、空間分解能の低下を招くことが判る。従って、熱トレーサーを用いた速度・温度時空間分布非侵襲同時センシング法では、各実験パラメータの最適化が重要である。

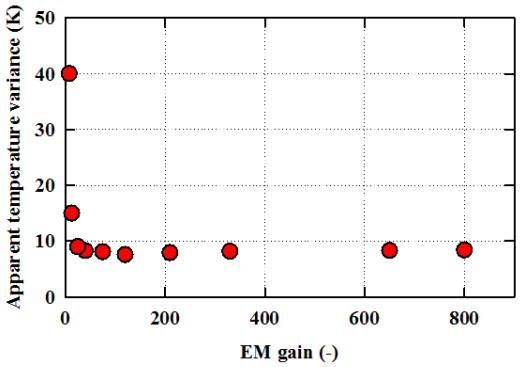


図 4　計測される温度のみかけのばらつきと EM ゲインとの関係。

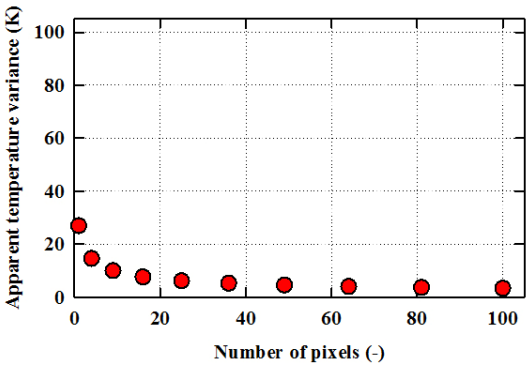


図 5　計測される温度のみかけのばらつきと空間平均を施すピクセル数との関係。

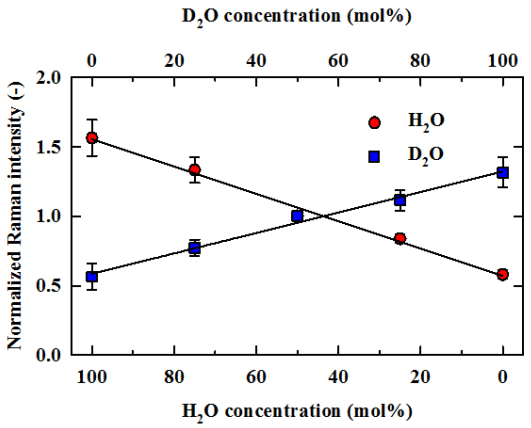
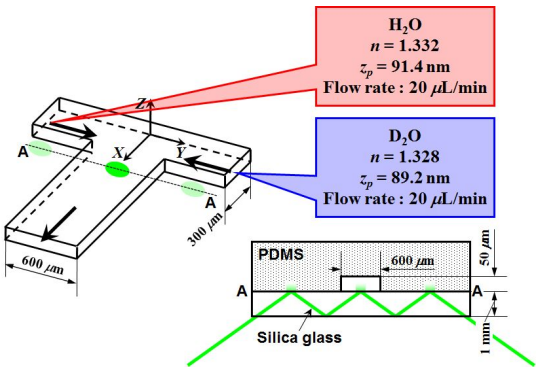


図 6　ラマン散乱光強度と、水と重水の混合比との相関関係。

(3)<u>固体・液体界面極近傍における水・重水濃度分布</u>

マイクロチャネル内に水・重水から成る混合場を形成し、励起光としてエバネッセント波（波長 532 nm）を用いた。図 6 にラマン散乱光強度と，水と重水の混合比との相関関係である校正曲線を示す。この校正曲線を EM-CCD カメラにて取得した画像

(a) T 字型マイクロチャネル概要



(b) ジャンクション部における濃度分布

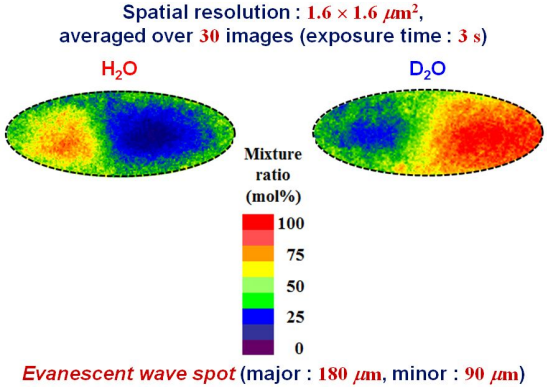


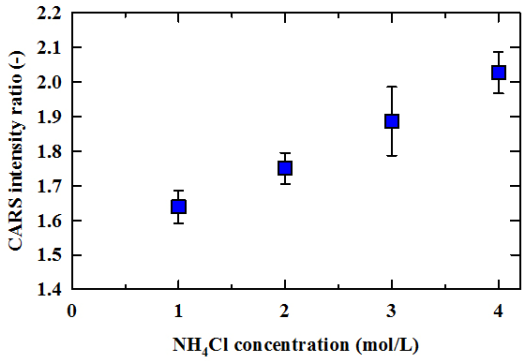
図 7　T 字型マイクロチャネルにおける固体・液体界面極近傍の水と重水の濃度分布。

に適用することにより、図 7 に示す水と重水の濃度比分布の非侵襲イメージングに成功した。

(4)<u>電解質溶液中の多種イオン群濃度分布</u>

NH_4Cl および Na_2SO_4 からなる混合場の濃度分布非侵襲センシングに先立って、図 8 に示すイオン濃度変化に応じた CARS 光強度比変化を示す校正曲線の取得を行った。NH_4Cl および Na_2SO_4 とも CARS 光の理論に基づいた二次曲線を示すことが明らかとなった。Y 字型マイクロチャネル内に NH_4Cl および Na_2SO_4 の混合場を形成し、それぞれの CARS 光強度分布計測を行い、校正曲線を適用することにより図 9 に示すイオン濃度分布の非侵襲センシングに成功した。尚、濃度分布のばらつきは、非共鳴バックグラウンドノイズに起因していると考えられる。

(a) NH_4Cl



(b) Na_2SO_4

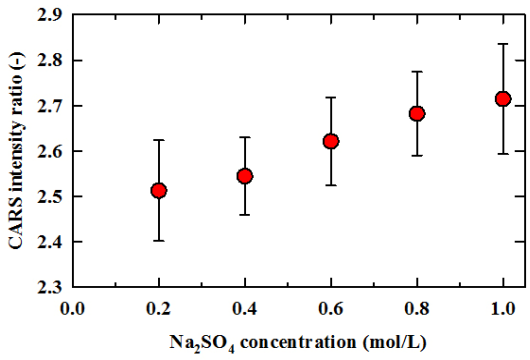
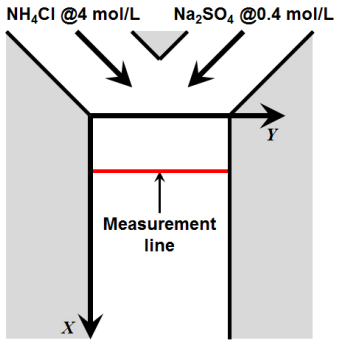


図 8　CARS 光強度とイオン濃度変化との相関関係。

(a) Y 字型マイクロチャネル概要



(b) 計測点における濃度分布

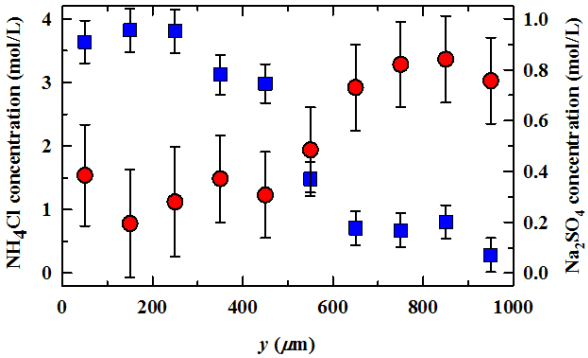


図 9　Y 字型マイクロチャネルにおける多種イオン群濃度分布。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 10 件）

① Reiko Kuriyama & Yohei Sato, “Two-wavelength Raman imaging for non-intrusive monitoring of transient temperature in microfluidic devices,” *Measurement Science and Technology*, **査読有**, Vol. 25, No. 9, 2014, 095203 (9pp). DOI:10.1088/0957-0233/25/9/095203

② Reiko Kuriyama & Yohei Sato, “An investigation of measurement condition for non-intrusive velocity determination based on thermal tracing by Raman imaging,” *Journal of Thermal Science and Technology*, **査読有**, Vol. 9, No. 2, 2014, 14–00351 (11pp). DOI: 10.1299/jtst.2014jtst0014

③ Koichi Hishida, Mitsuhisa Ichiyanagi, Yutaka Kazoe & Yohei Sato, “Combined laser-based measurements for micro- and nanoscale transport phenomena,” *Heat Transfer Engineering*, **査読有**, Vol. 35, Issue. 2, 2014, pp. 125–141. DOI:10.1080/01457632.2013.812481

④ Reiko Kuriyama & Yohei Sato, “Non-intrusive measurement of microscale temperature distribution by spontaneous Raman imaging,” *Microfluidics and Nanofluidics*, **査読有**, Vol. 14, Issue 6, 2013, pp. 1031–1037. DOI:10.1007/s10404-012-1110-8

⑤Motoyuki Takahashi, Tomohiro Furukawa, Yohei Sato & Koichi Hishida, “Non-intrusive velocity measurement of millichannel flow by spontaneous Raman imaging,” *Journal of Thermal Science and Technology*, **査読有**, Vol. 7, No. 3, 2012, pp. 406–413.

DOI:10.1299/jtst.7.406

〔学会発表〕（計 21 件）

① Takeshi Noguchi, Saki Furuta, Reiko Kuriyama & Yohei Sato, “CARS microscopic measurement of multiple ion concentration in electrolyte solutions,” *The 25th International Symposium on Transport Phenomena*, 2014 年 11 月 6 日, Krabi (Thailand).

②Tetsuro Tateishi, Reiko Kuriyama & Yohei Sato, “Non-intrusive concentration measurement at liquid-solid interface by total internal reflection Raman imaging,” *The 25th International Symposium on Transport Phenomena*, 2014 年 11 月 5 日, Krabi (Thailand).

③ Yohei Sato, Reiko Kuriyama, Takeshi Noguchi, Yuki Yamagata & Tetsuro Tateishi, “Non-intrusive and micron-resolution detection of chemical species in microchips using CARS microscopy,” *The 24th International Conference on Raman Spectroscopy*, 2014 年 8 月 11 日, Jena (Germany).

④Reiko Kuriyama, Tetsuro Tateishi & Yohei Sato, “Development of total internal reflection Raman imaging for non-intrusive quantitative visualization of near-wall concentration,” *The 17th International Symposia on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, 2014 年 7 月 7 日, Lisbon (Portugal).

⑤ Reiko Kuriyama, Atsushi Ito, Takeshi Noguchi, Kota Ozawa & Yohei Sato, “Raman imaging technique for non-intrusive visualization of scalar distribution in microfluidics,” *The 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences*, 2013 年 10 月 29 日, Freiburg (Germany).

⑥ Koichi Hishida, Mitsuhisa Ichiyanagi, Yutaka Kazoe & Yohei Sato, “Laser-based measurement techniques for interfacial transport phenomena in microchannels,” *ASME 2013 The 11th International Conference on Nanochannles, Microchannels, and Minichannles*, 2013 年 6 月 16 日, 北海道大学（北海道・札幌市）（招待講演）.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：全反射試料照明装置

発明者：佐藤洋平, 漆谷真帆, 牧野秀介

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2015–38153

出願年月日：平成 27 年 2 月 27 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

http://www.tfe.sd.keio.ac.jp/

６．研究組織

(1)研究代表者

佐藤 洋平（Yohei SATO）

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：００３４４１２７