CARS 顕微鏡による混合気流の非侵襲濃度分布計測 Non-intrusive Measurement of Concentration Distributions in Gas Mixture Flow by CARS Microscopy

○ 守屋 まどか (慶大理工) 山縣 侑生 (慶大院) 栗山 怜子 (慶大院)
山本 憲 (慶大理工) 正 佐藤 洋平 (慶大理工)

Madoka Moriya, Yuki Yamagata, Reiko Kuriyama, Ken Yamamoto and Yohei Sato

Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522

This study describes a non-intrusive measurement of the distribution of CO₂ and N₂ concentrations in gas mixture flow by coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopy for the development of a non-intrusive measurement technique in microscale gas flow. The relationship between CO₂/N₂ ratio and CARS intensity generated from CO₂ and N₂ was acquired. Concentrations of both gases were measured at ten different points in the flow channel where CO₂ and N₂ were mixed. The maximum standard deviations of measurement data of CO₂ and N₂ concentrations were 3.90% and 5.58%, respectively. It was shown that the measurement of the gas concentrations in a microscale region (2.5 × 2.5 × 44.5 μm³) where CARS was generated was realized.

Key Words: Non-intrusive measurement, CARS, Gas mixture flow, Concentration

1. 緒言

近年、微小流路内において試料の化学分析を行うマイクロガス分析システム⁽¹⁾の開発が進められており、環境分析や医療分野における利用が期待されている。システム内での化学反応の高効率化のためには流路内における気体の挙動解明が不可欠である。レーザ誘起蛍光(LIF)法を用いたマイクロスケールの気液界面における気体溶解現象の解明⁽²⁾が過去に行われたが、気体流動現象を直接計測することはできなかった。また、LIF 法は流体への蛍光色素混入による化学的影響が懸念されるため、非侵襲的な気体の計測法が求められている。本研究では、マイクロスケールにおける気体の非侵襲計測法の開発を目指し、エンジン等での気体の濃度計測⁽³⁾に用いられてきた Coherent anti-Stokes Raman Scattering(CARS)を用いて CO₂・N₂ 混合気流の濃度分布の非侵襲計測を行う。

2. 原理

本研究では、CARS を用いて CO₂・N₂ 混合気体の濃度計測を行う。ポンプ光(ν_{pump})・ストークス光(ν_{Stokes})と呼ばれる振動数の異なるレーザ光を試料分子に照射し、2 本の入射光の振動数差が分子の振動数に一致すると、分子の振動運動が励起され、式(1)を満たす振動数の CARS 光(ν_{CARS})が発生する。また、分子振動数を光速で除したものをラマンシフトといい、分子に固有な値をとる。

$$\nu_{\text{CARS}} = 2\nu_{\text{pump}} - \nu_{\text{Stokes}} \quad (1)$$

発生する CARS 光強度 I_{CARS} は分子密度 N 、ポンプ光強度 I_{pump} およびストークス光強度 I_{Stokes} を用いて以下の式で表される。

$$I_{\text{CARS}} \propto N^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{Stokes}} \quad (2)$$

式(2)より、CARS 光強度は分子密度 N の 2 乗に比例するため、CARS 光強度から試料分子の濃度を計測することが可能となる。

3. 実験装置および条件

本研究で構築した CARS 顕微鏡システムを Fig. 1 に示す。Ti:Sapphire レーザからの光をストークス光、その出力の一部を光パラメトリック発振器(OPO)により波長変換した光をポンプ光として用いた。ポンプ光、ストークス光、発生

した CARS 光の波長及びラマンシフトを Table 1 に示す。2 本の励起光はダイクロイックミラーにより光軸を重ね合わせ、微動ステージにより光路長の調整を行い、励起光のパルスを時間的に重ね合わせた。その後、対物レンズにより集光させ、流路内で CARS 光を発生させた。CARS 光は対物レンズ、フィルタ、ダイクロイックミラーを介して EM-CCD カメラにより撮像した。なお、本装置による CARS 光発生領域は 2.5 × 2.5 × 44.5 μm³ であった。

Fig. 1. Schematic of CARS microscopy system.

	Pump beam	Stokes beam	CARS	Raman shift
CO ₂	720 nm	800 nm	655 nm	1388 cm ⁻¹
N ₂	727 nm	876 nm	622 nm	2331 cm ⁻¹

Fig. 2. Top view of the flow channel.

Fig. 3. Cross-sectional view of the flow channel.

本研究で使用した流路の上面図を Fig. 2 に示す。流路には CO_2 流入側 ($Y = -9.25 \text{ mm}$), N_2 流入側 ($Y = 9.25 \text{ mm}$) にそれぞれ X 方向に 50 mm 間隔で 5 箇所の計測点を設けた。流路の横断面図を Fig. 3 に示す。各計測点にあげられた穴の上下に対物レンズをはめ込み、各気体からの CARS 光強度の計測を行い、CARS 光発生領域内での CO_2 及び N_2 濃度を計測した。計測における露光時間は 1.57 s 、撮像枚数は 5 枚とした。

4. 結果

4.1 較正曲線の取得

本研究では CO_2 及び N_2 の濃度計測に先駆けて、 $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2$ 混合比と CARS 光強度の関係を示す較正曲線を取得した。較正曲線はあらかじめ流量計により混合比を調整した $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2$ 混合気体を流路に注入し、各混合比における CARS 光強度を計測することで取得した。計測点を変更することによる較正曲線への影響を検証するため、 $Y = 9.25 \text{ mm}$ 上の 5 つの計測点においてそれぞれ CO_2 の較正曲線を取得した。5 枚の画像を時間平均し CARS 光発生領域内の輝度値を積算した結果を Fig. 4 に示す。この結果より、計測点の変更により較正曲線が異なることが確認できた。 N_2 についても同様に $Y = 9.25 \text{ mm}$ 上の 5 点における較正曲線を取得し、得られた結果を Fig. 5 に示す。よって本研究では各計測点において較正曲線を取得した後に、各気体からの CARS 光強度を計測し濃度計測を行った。

4.2 濃度計測

CO_2 及び N_2 をそれぞれの流入口から流量 10 L/min で注入し、混合場を形成した。各気体からの CARS 光強度をもとに算出された CO_2 及び N_2 濃度分布の結果をそれぞれ Fig. 6, Fig. 7 に示す。エラーバーは 5 つの計測データの標準偏差を示す。これにより、流路の下流方向に進むに従い、 CO_2 と N_2 の混合が進行していることが確認でき、CARS 光の発生領域における CO_2 及び N_2 濃度計測を実現した。また、 CO_2 濃度の計測結果の標準偏差は最大で 3.90% 、 N_2 濃度の計測結果の標準偏差は最大で 5.58% であった。CARS 光強度は式(2)よりポンプ光強度の 2 乗及びストークス光強度に比例し、励起光強度の揺らぎに大きく影響される。このため、レーザ光強度の揺らぎが計測結果のばらつき要因となったと考えられる。今後は、CARS 光の参照値を取得し各気体からの CARS 光強度を除することにより、レーザ光の揺らぎによる影響を低減する必要がある。

5. 結言

微小流路内における気体の挙動解明に向けて、CARS 顕微鏡を用いた $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2$ 混合気流の濃度分布非侵襲計測を行った。各気体からの CARS 光を用い、 $\text{CO}_2 \cdot \text{N}_2$ 混合気流内の 10 箇所において CO_2 及び N_2 濃度を計測した。これにより、流路の下流方向に進むに従って CO_2 と N_2 が混合している様子が確認でき、マイクロスケールの CARS 光発生領域での気体濃度計測を実現した。以上により、マイクロスケールにおける気体の非侵襲計測に対する本手法の有効性が示された。

謝辞

本研究は (独) 日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究 (A) (No. 23246037)、挑戦的萌芽研究 (No. 24656144) および特別研究員奨励費 (No. 24-7201) の助成を受けた。ここに謝意を表す。

Fig. 4. Relationship between CO_2 concentration and CARS intensity at each X position.

Fig. 5. Relationship between N_2 concentration and CARS intensity at each X position.

Fig. 6. Relationship between CO_2 concentration and X position.

Fig. 7. Relationship between N_2 concentration and X position.

参考文献

- (1) Ohira, S. *et al.*, *Lab Chip*, **5** (2005), 1374–1379.
- (2) Ichiyanagi, M. *et al.*, *Int. J. Heat Mass Tran.*, **55** (2012), 2872–2878.
- (3) Roy, S. *et al.*, *Combust. Flame*, **138** (2004), 273–284.