

低振動数ラマン分光を用いたマイクロ流路内の溶液温度の決定

¹青学大・理工, ²JSTさきがけ

○岡島 元^{1,2}

Determination of solvent temperature in a micro fluidic device by low-frequency Raman spectroscopy

○Hajime Okajima^{1,2}

¹ College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan

² PRESTO, JST, Japan

【Abstract】 Micro fluidic devices recently attract much attention as μm -scale flow reactors for fine chemical synthesis. Temperature of reaction fluid, which is important for precise chemical reactions, is believed to be completely controlled by the micro devices. However, such thermal control is hard to be confirmed experimentally, because temperature detection of small sized fluid is almost impossible. Recently, spectroscopic determination of water temperature was demonstrated by using anti-Stokes/Stokes low-frequency Raman spectroscopy^[1]. This optical method enables temperature measurement under a microscope and is applicable to even water in a small capillary tube^[2]. In the present study, I applied this method to examine temperature distribution of water inside a cooled/heated glass reactor with a 100- μm depth channel. Thanks to a confocal setup, temperature of micro water flow can be measured separately from that of the reactor media. The thermal control of water flow in the device, which depends on the flow rate, is successfully observed.

【序】 マイクロ流路は μm スケールの反応場であり、精密化学合成のためのフロー型反応デバイスとして注目を集めている。内液の温度を精密に制御できることがマイクロ流路の特長の一つであるが、その温度制御が適切に行われているかを実験的に確認することは難しい。近年、ラマンスペクトルのストークス・アンチストークス成分の強度を厳密に補正することで^[1]、高い正確性で水の温度を決定できることが示され、毛細管中の微小体積の過冷却水の温度・スペクトル分析に応用された^[2]。本研究では、この手法を用いてマイクロ流路中の水の温度測定の性能を評価した。

【実験】 測定した流路の模式図を Fig. 1 に示す。石英ガラス製、深さ 100 μm 、幅 500 μm の S 字型流路に対して、ヒーター (75 $^{\circ}\text{C}$) とペルチェ素子 (15 $^{\circ}\text{C}$) とで温度勾配をつけ、蒸留水を一定速度で流した。Fig. 1 の丸印で示した箇所 (黒丸が流路の媒質を、赤丸・青丸それぞれが加熱・冷却方向に流れる内液を表す) で、633 nm 励起の低振動数共焦点顕微ラマン分光計を用いて測定した。この装置は 10 倍の対物レンズを用いた共焦点光学系であり、横方向に $\sim 2 \mu\text{m}$ 、光軸方向に $\sim 50 \mu\text{m}$ の空間分解能を持つことで、マイクロ流路内部と周囲の媒質とを区別して測定できる。これまでに、Y 字型マイクロ流路内の物質分布を定量観測することに本装置を利用してきた^[3]。また、2 枚の体積グレーティングフィルター (BNF, OptiGrate) により $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ までの低振動数領域をストークス・アンチストークス両側同時に測定することが可能である。測定時間は各点 5 分 (流路媒質は 30 分) とした。強度をハロゲンランプ (HCA-CE, Kaiser) で補正したのち、次式にて解析した。

$$\frac{I_{\text{AntiStokes}}}{I_{\text{Stokes}}} \left[\frac{\nu_0 + \Delta\nu}{\nu_0 - \Delta\nu} \right]^{-3} = \exp \left[-\frac{h\Delta\nu}{k_B T} \right] \quad [1].$$

式の左辺はストークス・アンチストークス強度比に振動数因子をかけたもの、右辺はボルツマン因子であり、 T は振動の熱分布温度（ラマン温度）である。

【結果・考察】室温（26 °C）での流路の測定結果を Fig. 2 に示す。流路内の水と媒質のガラスからは、どちらも 500 cm^{-1} 以下にラマンバンドが観測される（左図）。強度比と振動数因子の積（式[1]左辺）をラマンシフト $\Delta\nu$ に対してプロットすることで、指数関数減少が確認できた（右図）。これらのプロットの $30\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域から傾きを算出して温度に換算したところ、 $1 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の正確性でラマン温度が決定できることが分かった。この結果により、先行研究^[1]の方法で、水だけでなくガラスの温度も定量できる可能性が示された。実温度（26 °C）からの相違はハロゲンランプによる強度補正の系統誤差と考えられる。以降の結果では、室温でラマン温度と実温度とが一致するように補正したものを示す。

Fig. 3 に、流路内の水とガラスのラマン温度の分布を示す。ヒーター・ペルチェ素子によって流路媒質に $15\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度勾配が生じることを確認した（黒線）。流速を 40, 20, 2 mm/s と変えて測定したところ、流速の増加に伴って水とガラスに温度差が生じる。例えば、流速 40 mm/s での流路中央（位置 0 mm）での温度は媒質と水とで $2\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 異なっており、水が加熱側に流れるか冷却側に流れるかでも異なる。一方で、流速 2 mm/s では、全ての温度は一致する。これらの結果は、流速を上げて滞留時間が減少することにより、ガラス媒質と内液の熱交換が十分に行われなくなり、内液温度が流路温度に追従できなくなることを示している。以上のように、ラマン分光法を用いた温度計測によって、マイクロ流路の温度制御を *in situ* かつ実験的に検証できることを確認した。

【参考文献】 [1] H. Okajima and H. Hamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **46**, 1140 (2015). [2] H. Okajima, M. Ando, and H. Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 991 (2018). [3] 岡島, 山田, 望月, 坂本, 第 11 回分子科学討論会, 2P019 (2017).

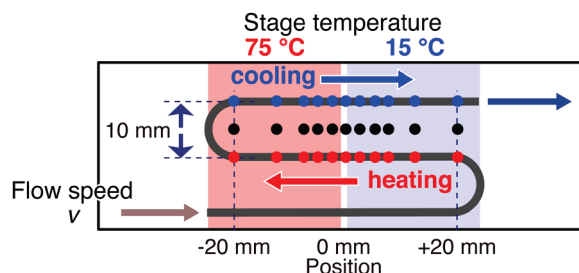


Fig. 1. Schematic illustration of the micro-reactor used in this study. The S-shaped channel with $100\text{-}\mu\text{m}$ depth was periodically heated and cooled by a heater and a Peltier stage, which were set at 75 and $15 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Sampling points of the temperature measurements are indicated by solid circles (red circles; temperature measurement for heated fluid, blue circles; cooled fluid, black circles; reactor media).

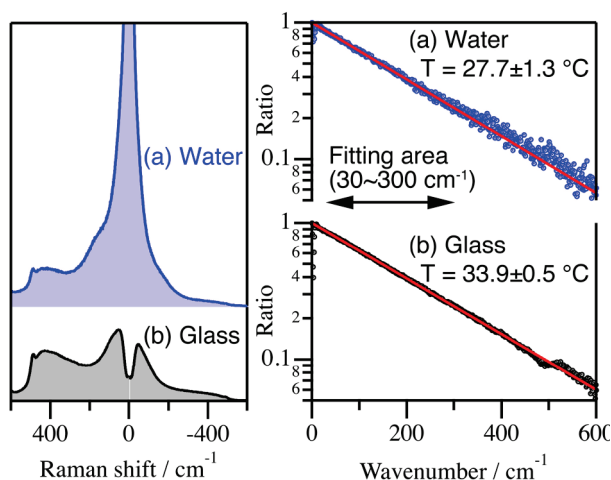


Fig. 2. (Left) anti-Stokes/Stokes low-frequency Raman spectra of (a) water in the micro channel and (b) quartz glass of the reactor. (Right) semi-log plots of anti-Stokes/Stokes ratios multiplied by the frequency factor to Raman shifts for (a) water and (b) glass together with their exponential fittings (red lines).

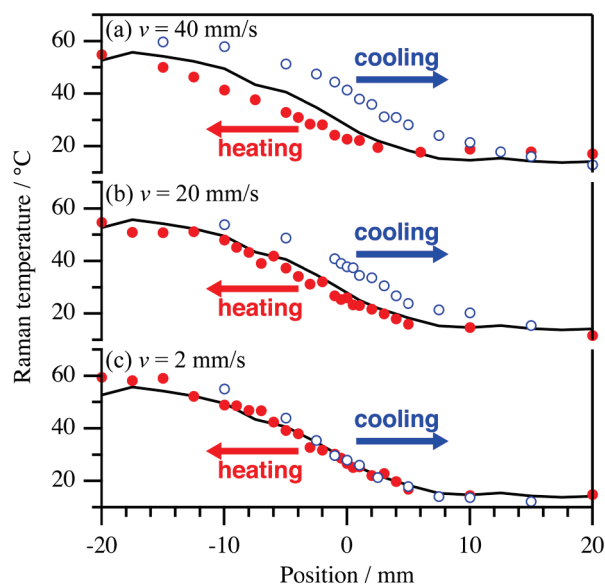


Fig. 3. Raman temperatures of water in the micro channel (circles) and those of the reactor media glass (black solid lines) at flow rates of (a) 40, (b) 20 and (c) 2 mm/s. Red solid circles and blue open ones indicate temperatures of heated and cooled flow, respectively.