

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 31 年 4 月 28 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05830

研究課題名(和文) マイクロ流路を用いた溶液反応の時間分解軟X線分光法の開発

研究課題名(英文) Time-resolved soft X-ray absorption spectroscopy of solution reaction by using microfluidic systems

研究代表者

長坂 将成 (NAGASAKA, Masanari)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：90455212

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：軟X線は大気や液体に強く吸収されるため、マイクロ流路の軟X線吸収分光(XAS)測定はこれまで不可能であった。本研究ではT字型マイクロ流路の外側に100 nm厚の窒化シリコン膜を接着することで、マイクロ流路の顕微XAS測定を実現した。そして、ピリジン-水混合系における異なる位置ごとのN-K吸収端XAS測定から、ピリジンと水の間の層流付近で濃度勾配があることを見出した。また、層流の分析は、同じセルを用いて顕微赤外分光測定からも行った。本研究がマイクロ流路の軟X線XAS測定に成功した最初の例であり、今後マイクロ流路上の様々な化学、生命現象の理解に本研究成果が生かされると期待している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ流路は2液混合の乱流や層流を用いることにより、溶液混合、抽出、蒸発などの様々な化学操作が可能な有用な化学環境である。しかしながら、マイクロ流路を軟X線などの短波長の光が透過できず、軟X線吸収分光(XAS)測定が不可能であった。軟X線領域には、C, N, Oなどの軽元素のK吸収端が存在するため、化学や生命現象の元素選択的な局所構造解析にXASは最適である。特に、触媒金属を担持した高効率な触媒反応や、製薬分野など希少な物質を少量調製する技術にマイクロ流路は用いられているので、化学や生命分野の広い範囲で、本研究で開発したマイクロ流路の顕微XAS測定手法が適用されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：The application of soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) to liquid cells based on microfluidics is difficult since soft X-rays cannot penetrate deeply a microfluidic cell. In this study, we have newly developed a microfluidic cell for spatially-resolved XAS, where the T-shaped microfluidic setup is covered by a 100 nm thick silicon nitride membrane. From N K-edge XAS of pyridine-water mixtures at different positions in microfluidics, we have found that pyridine is mixed in the water part of the laminar flow and vice versa. The spatial distribution of both species has also been studied by infrared microscopy, using the same microfluidic setup. The present work clearly shows that these spectroscopic techniques are easily applicable to chemical and biological phenomena prepared by microfluidics.

研究分野：軟X線分光学

キーワード：マイクロ流路 軟X線吸収分光法 赤外分光法 層流 顕微測定

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

マイクロ流路を用いた溶液反応は、高効率な溶液反応を実現できる有用な化学環境である。マイクロ流路上における2液混合の乱流や層流を用いることにより、溶液混合、抽出、蒸発などの様々な化学操作が可能である。さらに、流路に触媒金属を担持して、高効率な触媒反応を行うこともできる。マイクロ流路上の反応機構を調べることは非常に重要であるが、X線吸収分光法(XAS)などの分子レベルでの分光研究はほとんど行われていない。通常、マイクロ流路はガラス基板上に作製するため、マイクロ流路を軟X線などの短波長の光が透過できず、分光測定が不可能であったためである。

1 keV以下の軟X線領域には、化学的に重要なC(280 eV)、N(400 eV)、O(530 eV)のK吸収端が存在するため、XAS測定から溶液の局所構造を明らかにできる。また、C、NのK吸収端は「水の窓」領域と言われ、水溶液中の有機分子を、その官能基ごとに観測することができる。しかし、軟X線は軽元素に強く吸収されるため、溶液のXAS測定は困難であった。最近、我々は2枚の100 nm厚の窒化シリコン(Si₃N₄)膜で液体を挟み、更に液体層の厚さを1 μm以下にすることで、軟X線領域で液体の透過XAS測定に成功した[1]。本研究ではこの経験を活かして、PDMS樹脂上のマイクロ流路にSi₃N₄膜を挟むことで、軟X線照射可能なマイクロ流路セルを作製することを着想した。

2. 研究の目的

本研究はマイクロ流路中の溶液混合の分析を実現するために、マイクロ流路の軟X線XAS測定を実現することを目的とする。そのために、軟X線を透過するマイクロ流路セルを開発する必要があるが、PDMS樹脂上に幅と深さが共に50 μmのマイクロ流路を作製して、その上に100 nm厚のSi₃N₄膜を接着することで実現する。また、XASと相補的な情報が得られる顕微赤外分光(IR)測定を同じマイクロ流路セルを用いて行えるようにする。これにより、ピリジン-水混合系における、ピリジンと水の間に生成する層流の局所構造解析を、顕微XASと顕微IR測定から行うことを目的とする。

3. 研究の方法

図1(a)に軟X線XAS測定用のマイクロ流路セルの模式図を示す。PDMS樹脂上に幅と深さが50 μmのマイクロ流路を作製して、軟X線を透過するために100 nm厚のSi₃N₄膜を接着する。Si₃N₄膜の窓サイズは2 × 2 mm²であり、この領域を軟X線が透過できる。液体試料を導入するためのチューブはO-ringを用いて固定している。図1(b)にマイクロ流路のXAS測定装置の模式図を示す。実験は分子研UVSOR-IIIの軟X線ビームラインBL3Uで行った。マイクロ流路セルは常圧のヘリウム環境下に設置した。ヘリウムは軟X線を透過できる。超高真空下の軟X線ビームラインとは100 nm厚のSiC膜で隔てている。SiC膜の窓サイズは30 × 30 μm²であり、軟X線もそのビームサイズとなる。軟X線の偏光依存性の影響をなくすため、セルの表面方向から55°の方向にマイクロ流路セルを設置した。ピリジン-水混合系において、ピリジンと水はシリンジポンプを用いて、4 μL/minの流速でマイクロ流路を流通させた。XAS測定は蛍光収量(FY)で行っていて、軟X線吸収後に発生する蛍光をシリコンドリフト検出器で収量することで行った。

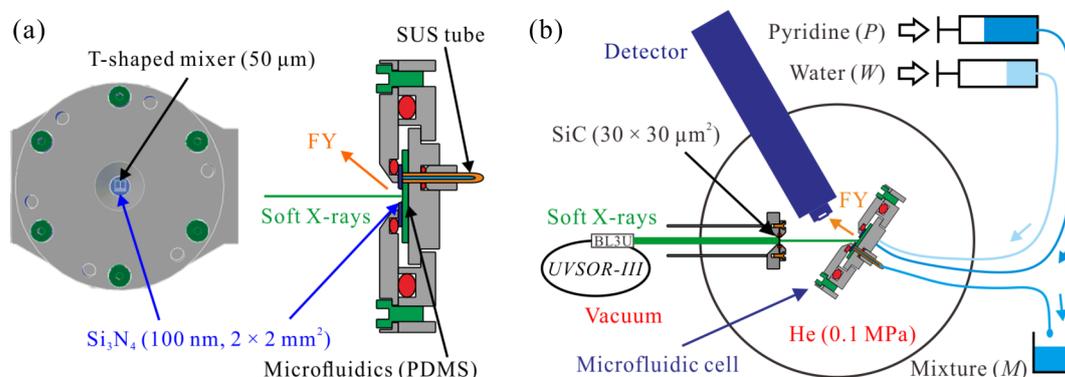


図1. (a) XAS測定用のマイクロ流路セルの模式図。(b) マイクロ流路セルを用いた顕微XAS測定の実験セットアップの模式図。

開発したマイクロ流路セルは100 nm厚のSi₃N₄膜で構成されていて赤外光も透過できるので、顕微IR測定を行うことも可能である。本研究では、UVSOR-IIIの顕微赤外ビームラインBL6Bに設置された赤外顕微鏡(JASCO IRT-7000)を用いて、マイクロ流路セルの顕微IR測定を行った。

顕微 IR 測定は、 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ のビームサイズの赤外光をマイクロ流路セルに照射して、反射された赤外光を MCT 検出器で収量することで行った。

4. 研究成果

(1) マイクロ流路の層流の顕微赤外分光測定

マイクロ流路セルの評価を行うために、ピリジン-水混合系における、ピリジンと水の間の層流の顕微 IR 測定を行った。図 2(a), (b) に T 字型マイクロ流路における水とピリジンの赤外強度の空間イメージを示す。この赤外強度は、図 2(c) に示す赤外スペクトルにおける 3392 cm^{-1} 付近の水の OH 伸縮振動のピークと、 2936 cm^{-1} 付近のピリジンの CH 伸縮振動のピークからそれぞれ求めた。マイクロ流路の上部と下部からピリジンと水がそれぞれ $8 \mu\text{L}/\text{min}$ の流速で流通する。図 2(a) に示すように、混合流路部において $Y = -15 \mu\text{m}$ の位置で水の強度が大きくなる。また、図 2(b) に示すように、 $Y = 15 \mu\text{m}$ の位置でピリジンの強度が大きくなることが分かった。このことは、 $Y = 0 \mu\text{m}$ の位置に存在するピリジンと水の層流を顕微 IR 測定から観測できていることを示している。

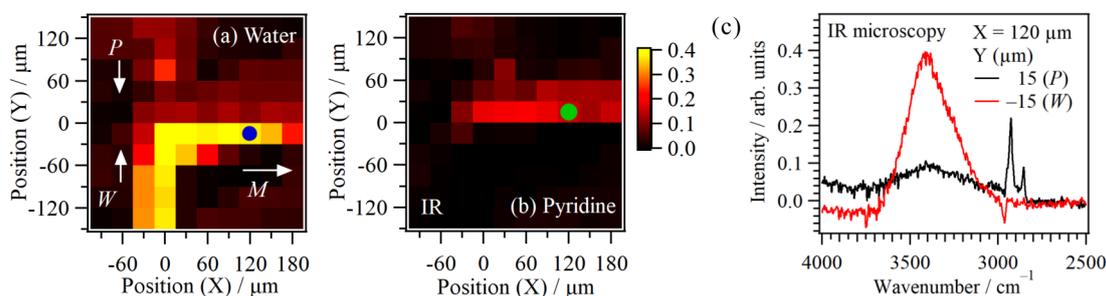


図 2. T 字型マイクロ流路における(a)水と(b)ピリジンの赤外強度の空間イメージ。ピリジン(P)と水(W)がそれぞれ上部と下部から流れて、層流が混合流路(M)で観測された。(c)マイクロ流路の層流における水とピリジンの流路位置での IR スペクトル。水とピリジンの測定位置は、空間イメージの青印と緑印の位置にそれぞれ示した。

(2) マイクロ流路の層流の顕微 XAS 測定

顕微 IR 測定からマイクロ流路の層流を確認できたので、次に T 字型マイクロ流路におけるピリジン-水混合系の顕微 XAS 測定を行った。図 3(a) に 550 eV の軟 X 線照射による、マイクロ流路の $\text{O K}\alpha$ 蛍光イメージを示す。マイクロ流路の上部と下部からピリジンと水を流通させて、2 液混合後に、右側に流れていく。 $\text{O K}\alpha$ 蛍光イメージのため、水のある部分で大きな強度となり、ピリジンでは小さな強度となる。また、PDMS 樹脂にも酸素原子が含まれるため、流路以外の PDMS 部分は、水とピリジンの中間の強度となる。

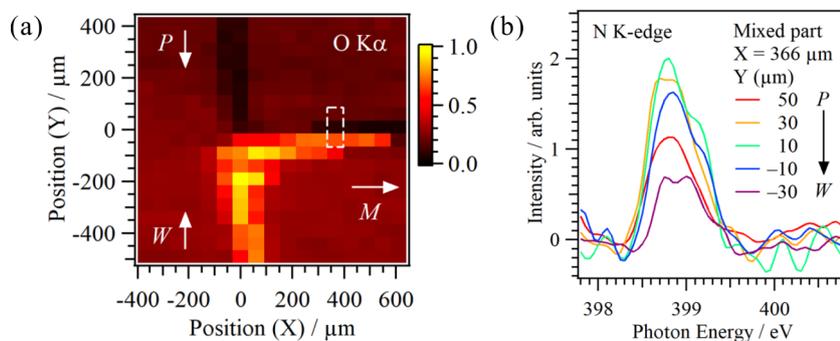


図 3. (a) T 字型マイクロ流路における軟 X 線蛍光イメージ。 550 eV の軟 X 線を照射して、 $\text{O K}\alpha$ の蛍光強度を収量した。ピリジン(P)と水(W)がそれぞれ上部と下部から流れて、層流が混合流路(M)で観測された。(b)混合部における異なる位置の N-K XAS スペクトル。測定領域は蛍光イメージの破線の囲みの部分となる。

図 3(b)にマイクロ流路の混合部における N-K 吸収端での顕微 XAS スペクトルを示す。空間分解能は $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ となる。水平方向は $X = 366 \mu\text{m}$ に固定して、垂直方向をピリジンの位置 ($Y = 50 \mu\text{m}$) から水の位置 ($Y = -30 \mu\text{m}$) に $20 \mu\text{m}$ の間隔ごとに XAS 測定した。図 4(a)に N-K XAS スペクトルにおける $N 1s \rightarrow \pi^*$ ピークのピーク強度と、液体ピリジンからのエネルギーシフトの位置依存性を示す。ピーク強度の最大値は $Y = 14 \mu\text{m}$ となることが分かり、この位置が層流中におけるピリジンの中心位置 (P) を表す。ここで、層流が $50 \mu\text{m}$ の幅の流路の中心にあると考えると、層流 (L) と水の中心位置 (W) がそれぞれ $Y = 1.5 \mu\text{m}$ と $Y = -11 \mu\text{m}$ と求まる。液体ピリジンのピーク位置からのエネルギーシフトの位置依存性も示すが、ピリジンの位置から水の位置に行くにつれて、ピリジンの π^* ピークが高エネルギーシフトを示すことが分かった。

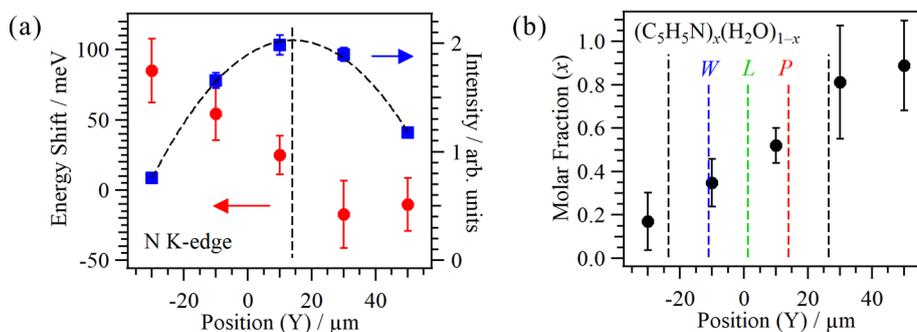


図 4. (a) マイクロ流路の N-K XAS スペクトル(図 3(b)参照)における、 $N 1s \rightarrow \pi^*$ ピークのピーク強度と、液体ピリジンのピーク位置からのエネルギーシフトの位置依存性。(b) 混合部におけるピリジンのモル比率の位置依存性。ピリジンの中心部分 (P)、層流部分 (L)、水の中心部分 (W) の位置を示す。

ここで、我々は異なる濃度のピリジン水溶液の N-K 吸収端 XAS 測定を行い、XAS のピークシフトとピリジンのモル比率の関係を得ている[2]。そこで、図 4(b)に示すように、ピリジンの π^* ピークのエネルギーシフト(図 4(a)参照)から、それぞれの位置でのピリジンのモル比率を求めた。この結果、ピリジンの中心付近の $Y = 10 \mu\text{m}$ において、モル比率は $x = 0.52$ となり、水の中心付近の $Y = -10 \mu\text{m}$ において $x = 0.35$ となる。ここから、層流の位置を境にして水とピリジンが完全に分離しているのではなく、ピリジン部分に水が、水部分にピリジンが混入する濃度勾配が層流近傍に存在することが分かった。

本研究では、軟 X 線と赤外線透過できるマイクロ流路セルの開発を行うことで、マイクロ流路の顕微 XAS 測定と顕微 IR 測定に成功した。これにより、ピリジン-水混合系において、ピリジンと水の間層流の周りの局所構造を元素選択的に調べることが可能になった。マイクロ流路は高効率な溶液反応を実現できる有用な化学環境であり、本研究で開発した顕微 XAS 測定手法により、マイクロ流路上の様々な化学反応や生命現象の解明がなされることが期待される。

<引用文献>

- ① M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, “Development and application of *in situ/operando* soft X-ray transmission cells to aqueous solutions and catalytic and electrochemical reactions”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 200 巻, pp. 293-310, 2015 年
- ② M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, “Intermolecular Interactions of Pyridine in Liquid Phase and Aqueous Solution Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy”, Z. Phys. Chem. 232 巻, pp. 705-722, 2018 年

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① M. Nagasaka, A. A. Vu, H. Yuzawa, N. Takada, M. Aoyama, E. Rühl, and N. Kosugi, “Microfluidics of Liquid Mixtures for Soft X-ray Absorption Spectroscopy”, UVSOR Activity Report 2017 巻, p. 105, 2018 年, 査読無
<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2017>
- ② M. Nagasaka, A. A. Vu, H. Yuzawa, N. Takada, M. Aoyama, E. Rühl, and N. Kosugi,

“Microfluidics of Liquid Mixtures for Infrared Microscopy”, UVSOR Activity Report 2017 巻, p. 117, 2018 年, 査読無

<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2017>

- ③ M. Nagasaka, H. Fischer, H. Yuzawa, M. Nakano, N. Takada, M. Aoyama, E. Rühl, and N. Kosugi, “Infrared Microscopy of Pyridine-Water Mixtures in T-Shape Microfluidics”, UVSOR Activity Report 2016 巻, p. 116, 2017 年, 査読無

<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2016>

- ④ M. Nagasaka, H. Fischer, H. Yuzawa, M. Nakano, N. Takada, M. Aoyama, E. Rühl, and N. Kosugi, “Development of a Microfluidic Cell for Soft X-ray Absorption Spectroscopy”, UVSOR Activity Report 2016 巻, p. 106, 2017 年, 査読無

<https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/2016>

〔学会発表〕（計 11 件）

- ① 長坂将成, A. A. Vu, 湯沢勇人, 高田紀子, 青山正樹, E. Rühl, 小杉信博, “マイクロ流路上の液体混合の軟 X 線吸収分光測定”, 第 32 回日本放射光学会年会, 2019 年
- ② 長坂将成, 湯沢勇人, 高田紀子, 青山正樹, E. Rühl, 小杉信博, “軟 X 線吸収分光法によるマイクロ流路上の層流の構造解析”, 日本化学会第 99 春季年会, 2019 年
- ③ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による液体の局所構造解析と電気化学反応への展開”, 電気化学会北海道支部 第 34 回ライラックセミナー・第 24 回若手研究者交流会, 2018 年
- ④ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による液体と液液界面のオペランド観測”, 第 12 回分子科学討論会, 2018 年
- ⑤ M. Nagasaka, A. A. Vu, H. Yuzawa, N. Takada, M. Aoyama, E. Rühl, and N. Kosugi, “Microfluidics of Liquid Mixtures Observed by Spatially Resolved Soft X-ray Absorption Spectroscopy”, International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC), 2018 年
- ⑥ M. Nagasaka, “Molecular Interaction in Liquid Phase Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy”, The 14th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICISS-14), 2018 年
- ⑦ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による溶液反応のオペランド観測”, 電気化学会関東支部セミナー「先端計測技術による電極界面分析の新展開」, 2018 年
- ⑧ 長坂将成, A. A. Vu, 湯沢勇人, 高田紀子, 青山正樹, E. Rühl, 小杉信博, “マイクロ流路上の液体混合の軟 X 線吸収分光測定”, UVSOR シンポジウム 2018, 2018 年
- ⑨ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による液体の局所構造解析と溶液反応のオペランド観測”, 日本分光学会遠紫外分光部会 第 3 回講演会「遠/深紫外分光と材料物性」, 2018 年
- ⑩ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による液体と液液界面のオペランド観測”, 第 1 回表界面計測技術研究会「電子と光子をプローブとした表界面計測」, 2017 年
- ⑪ 長坂将成, “軟 X 線吸収分光法による液体と液液界面の局所電子状態の解明”, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。