

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02628

研究課題名（和文）マイクロフルイディクスを駆使した水の窓域の軟X線時間分解分光法の開拓

研究課題名（英文）Time-resolved soft X-ray spectroscopy in liquid phase using a microfluidic chip

研究代表者

足立 俊輔（Adachi, Shunsuke）

京都大学・理学研究科・准教授

研究者番号：90431874

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：赤外の高強度光パルスを用いた高次高調波発生により、CおよびN原子のK吸収端をカバーする水の窓軟X線を得た。マイクロフルイディック（微小流体工学）チップを用いて生成した厚さ<1μmの液膜ジェットを液体試料として、水の窓軟X線を用いた液相の過渡吸収測定を行うための装置（エネルギー分解能1 eV、時間分解能20 fs）を完成させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水由来の背景信号に埋もれた溶質分子からの微かな信号を選択的に検出できる、分子の電子状態や構造の変化を鋭敏に検出できる、といった軟X線分光の特徴は反応ダイナミクス研究に大きな革新をもたらす。溶質と溶媒の相互作用（溶媒効果）が化学反応にどのような影響を与えているかを明らかにし、さらには生命科学・環境科学・エネルギー等の幅広い分野に大きな影響を与えることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Water window soft X-ray covering the K-absorption edges of C and N atoms were obtained by high-order harmonic generation using high-intensity infrared driving laser pulses. An apparatus has been developed to perform time-resolved soft X-ray spectroscopy in the liquid phase in the water-window region with 1-eV energy resolution and 20-fs time resolution, in which a liquid film jet of <1 μm thickness is generated using a microfluidic chip.

研究分野：光量子科学

キーワード：軟X線パルス アト秒科学

### 1. 研究開始当初の背景

高強度パルスレーザーを用いた高次高調波発生により、フェムト ( $10^{-15}$ ) ~ アト ( $10^{-18}$ ) 秒の軟 X 線光パルスがテーブルトップで得られるようになった。軟 X 線領域には、化学や生物において重要な C、N、O 原子の K 吸収端、遷移金属 (Mn、Fe、Co 原子等) の L 吸収端等が存在するが、なかでも波長 2.3 ~ 4.4 nm のいわゆる水の窓 (water window) 領域は特に重要である。水の O 原子による吸収が比較的小さいこの波長領域を利用することで、生体分子を生きたままの状態 (in vivo) で観測できる。そのため水の窓領域への波長変換は、近年の光量子科学・超短パルスレーザー開発における焦点の一つとなってきた。

一方、この水の窓領域においてさえ、液相の水の吸収長 (透過光強度が 1/e になる距離) は高々数  $\mu\text{m}$  程度である。すなわち、水の窓領域で液相の時間分解分光測定を実現するには、厚さ数  $\mu\text{m}$  の液体試料を真空中に導入する必要があるが、真空中に導入された液体試料の表面からは溶媒分子が常に揮発し続けるため、これは容易なことではない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロフレイディック (微小流体工学) チップを用いて生成した厚さ < 1  $\mu\text{m}$  の液膜ジェットを液体試料として、水の窓軟 X 線を用いた液相の過渡吸収測定を実現させることにある。軟 X 線領域では、分子を構成する各原子の内殻電子が \*や \*等の非占有価電子軌道へと遷移する過程が観測される (吸収分光の場合)。このような内殻電子の遷移では関与する原子種や軌道が明確であり、元素選択的な分子間相互作用などの局所構造の違いを観測できる。すなわち、軟 X 線分光の特徴である元素選択性・サイト選択性を生かして、水由来の背景信号に埋もれた溶質分子からの微かな信号を捉えることができる。さらに、軟 X 線分光は反応途上にある分子の電子状態や構造の変化を鋭敏に検出可能という特徴も有する。光によって誘起される超高速反応では多くの場合、電子と原子核の自由度が密接に結合しており、両者を分離して観測できる実験手法が、反応ダイナミクス研究において長らく望まれてきた。上記の両特徴は反応ダイナミクス研究に大きな革新をもたらすことになる。

### 3. 研究の方法

パラメトリック増幅により高強度赤外光パルス (波長 1.8  $\mu\text{m}$ 、パルス幅 20 fs、パルスエネルギー 0.9 mJ、図 1) を発生させるレーザー装置を建設した。多段の差動排気機構を備えた He ガスセルにこの赤外光パルスを集光することで、水の窓領域をカバーする軟 X 線パルスが発生させる。軟 X 線用回折格子と軟 X 線 CCD 検出器からなる分光器により、過渡吸収測定に用いる C、N 原子の K 吸収端をカバーする水の窓軟 X 線が発生していることを確認する。

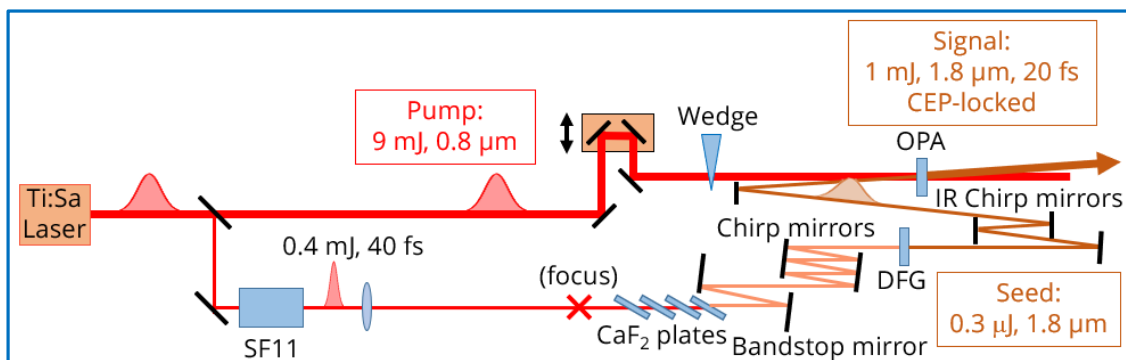


図 1. 高強度赤外光パルス発生のためのレーザー装置

チップの流路出口において互いに交差する、三本の微小流路を有するマイクロフレイディックチップを用いて、液膜ジェットの作成を行った。中央の微小流路 (直径 20  $\mu\text{m}$ ) には純水 (流量: 0.25 mL/min.、送液圧力: 1.0 MPa)、両側の微小流路 (直径 50  $\mu\text{m}$ ) には He ガス (背圧: 0.4 MPa) をそれぞれ流している。チップ先端から射出される純水のジェットが He ガスにより両側から圧縮される結果、液膜ジェットが生成した。得られた液膜ジェットを真空中の試

料位置に配置するための、液体試料用真空チャンバーの建設を行った(図2)。液膜ジェットの前にはビームキャッチャー(外側から液体窒素により冷却されている)が配置され、液体試料を直ちに凍結させることで同チャンバーの真空度の悪化を抑えている。さらに、同チャンバー内には液体窒素トラップも設置されており、一部気化した液体試料を凍結させている。これらにより同チャンバー内の真空度は適正範囲に保たれ、数時間にわたって液膜ジェットが安定に動作することを確認した。



図2 . 液体試料用真空チャンバーの内部

#### 4 . 研究成果

分光器により測定した、軟X線パルスのスペクトルを右図に示す。過渡吸収測定に用いるC、N原子のK吸収端をカバーする水の窓軟X線が発生していることが分かる(カットオフ~400 eV)。気相のN<sub>2</sub>分子を試料として用い、N原子のK吸収端付近において、先行研究と同程度のエネルギー分解能(~1 eV)が実現できていることを確認した。液相のエタノールを液膜ジェットとして真空チャンバー内に導入し、その透過スペクトルを測定した。軟線の透過率から推定されるエタノール液膜の厚さは0.6 μm程度である。

軟X線パルスのパルス幅については直接の測定を行っていないものの、高次高調波の発生機構を考えると、ドライブレザーのパルス幅(20 fs)より優に短い、数fsのアト秒パルス列となっていると予想される。それとは別に、チタンサファイアレーザーの基本波をマルチプレートスペクトルブロードニング法により広帯域化し、それをパルス圧縮(~10 fs)した後に、複数枚の非線形光学結晶および波長板から成るシングルパス三倍波発生系を通過させることで、20 fsの深紫外光パルスが得られている。したがって上記の軟線パルスと組み合わせることで、20 fsという非常に高い時間分解能での水の窓域での過渡吸収測定が可能である。

軟線分光の特徴である元素選択性を生かして、水由来の背景信号に埋もれた溶質分子からの微かな信号を捉える、また溶媒効果(孤立系と溶液中の違い)に関する比較研究を行うなど、反応ダイナミクス研究における新たな「窓」としての活躍が期待される。

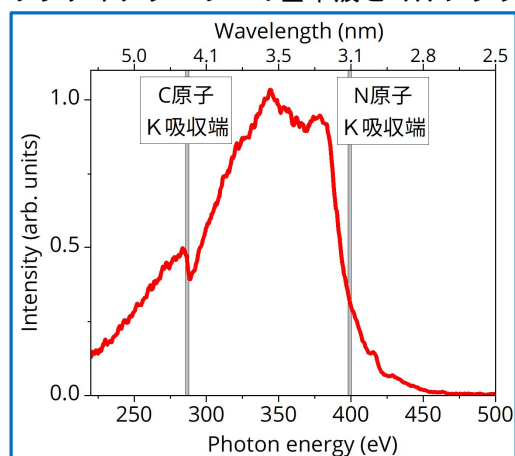


図3 . 軟X線パルスのスペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Adachi Shunsuke, Suzuki Toshinori	4. 巻 22
2. 論文標題 Methyl substitution effects on the non-adiabatic dynamics of benzene: lifting three-state quasi-degeneracy at conical intersections	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2814 ~ 2818
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C9CP06164A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Shunsuke Adachi
2. 発表標題 Shedding vacuum-UV light on non-adiabatic dynamics of molecules during and after passing through conical intersections
3. 学会等名 Pacifichem 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Adachi, Takuya Suzuki, Shotaro Kudo, Toshinori Suzuki
2. 発表標題 Non-adiabatic dynamics of benzene and its methyl derivatives studied by vacuum-UV time-resolved photoelectron spectroscopy
3. 学会等名 34th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 足立 俊輔、矢野 晃生、鈴木 俊法
2. 発表標題 水の窓軟X線を用いた液相での過渡吸収分光実現に向けた装置開発
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Adachi
2. 発表標題 Soft X-ray time-resolved spectroscopy in gas and liquid phases using a microfluidic chip
3. 学会等名 Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2023 (LSC2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関