

# オペランド顕微軟 X 線吸収分光によるマイクロ流路化学反応追跡

P66

Chemical reactions in microfluidics probed by *operando* spatially-resolved soft X-ray absorption spectroscopy

長坂 将成 [nagasaka@ims.ac.jp](mailto:nagasaka@ims.ac.jp)  
分子科学研究所

軟 X 線吸収分光法(XAS)は、軽元素(C, N, O)周りの分子間相互作用を調べることができる有用な手法であるが、軟 X 線が大気や水に強く吸収されるため、液体試料の XAS 測定はこれまで困難であった。我々は 2 枚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜(100 nm 厚)で液体試料を挟み、周りを満たすヘリウムの圧力を制御することで、液体層の 20 - 2000 nm の範囲での精密厚さ制御に成功した。これにより、C, N, O-K 吸収端 XAS 測定から、様々な液体試料の分子間相互作用を異なる元素ごとに明らかにした。また、触媒反応や電気化学反応のオペランド XAS 測定を実現した[1]。

一方、マイクロ流路は 2 液の混合や層流を利用することで、高効率な溶液反応を実現する有用な化学環境であるが、軽元素周りの電子状態を調べることは困難であった。本研究では、我々が開発した液体試料の XAS 測定技術をマイクロ流路に展開することで、オペランド顕微 XAS によるマイクロ流路の化学反応追跡を実現することを目的とする[2]。

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であり、超高真空下の軟 X 線ビームラインとは、窓サイズ  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  の SiC 膜(100 nm 厚)で分離している。そのため、空間分解能が  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  の顕微 XAS 測定が可能である。マイクロ流路は PDMS 樹脂上に幅と深さが共に  $50 \mu\text{m}$  の T 字型のものを作製した。その上に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜(100 nm 厚)を置き、上から O-ring で押さえることで、流路を密閉する。顕微 XAS 測定は、軟 X 線をマイクロ流路セルに照射して、放出される蛍光をシリコンドリフト検出器で測定することで行う。マイクロ流路セルの位置はステップモーターで制御していて、流路の異なる位置ごとに、空間分解能  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  で顕微 XAS 測定が行える。

開発したマイクロ流路セルを用いて、T 字型マイクロ流路におけるピリジンと水の層流の顕微 XAS 測定を行った。図 1 にマイクロ流路における軟 X 線蛍光イメージを示す。図の上方と下方から、ピリジンと水を  $4 \mu\text{l}/\text{min}$  で流して、T 字型流路の混合点を経て、混合流路を左側に流れる。強い蛍光が観測される領域には、水が存在している。ピリジン分子には酸素原子が含まれないため、蛍光の弱い領域にはピリジンが存在する。流路がない領域からも蛍光が観測されているが、これはマイクロ流路を構成する PDMS 樹脂の酸素原子からの寄与である。混合流路部を見ると、水とピリジン

の両方の領域が存在していて、軟 X 線蛍光イメージから層流を観測できたことを表している。

図 1 の右側には、マイクロ流路の混合部において測定したピリジンの N-K 吸収端 XAS スペクトルを示す。399 eV 付近のピークはピリジンの N 1s 電子がピリジン環の  $\pi^*$ 軌道に励起した状態に対応している。水の割合が増えるほど、ピリジン環の窒素原子と水の間の水素結合により、 $\pi^*$ ピークは高エネルギーシフトする。我々が行った異なる濃度のピリジン水溶液の N-K 吸収端 XAS 測定[3]と比較することで、異なる位置での  $\pi^*$ ピークのエネルギーシフトから、マイクロ流路上の層流近傍におけるピリジンの濃度勾配を求めることに成功した。今後は、2 液の層流の観察だけでなく、溶液反応の反応中間体の観測などに、マイクロ流路の顕微 XAS 測定を展開したいと考えている。

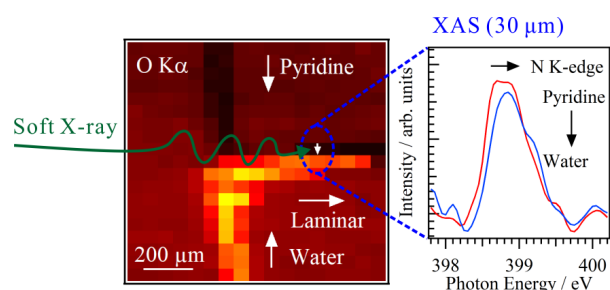


図 1 左: マイクロ流路の軟 X 線蛍光イメージ。550 eV の軟 X 線で励起して、O  $K_{\alpha}$  の蛍光を観測した。ピリジンと水が混合して、混合流路において層流を観測した。右: 混合部におけるピリジンの N-K 吸収端 XAS スペクトル。

## 【共著者(所属)】

湯沢勇人(分子研)・高田紀子(分子研)・青山正樹(分子研)・Eckart Rühl(FU Berlin)・小杉信博(分子研、現物構研)

## 【参考文献】

- [1] M. Nagasaka et al., Anal. Sci. 36, 95-105 (2020). (Review)
- [2] M. Nagasaka et al., J. Chem. Phys. 151, 114201 (2019).
- [3] M. Nagasaka et al., Z. Phys. Chem. 232, 705-722 (2018).