

平成 23 年 4 月 10 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究 (C) 一般

研究期間：2008～2010

課題番号：20550136

研究課題名 (和文) 集光レーザーの光圧による結晶成長制御

研究課題名 (英文) Control of crystal growth by photon pressure of focused laser beam

研究代表者

杉山 輝樹 (SUGIYAMA TERUKI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任准教授

研究者番号：80397687

研究成果の概要 (和文) : 析出したグリシン結晶近傍に集光レーザーの光圧を作用させる事により、結晶成長を誘起し、その成長方向をコントロールすること、さらには光圧によりオストワルド熟成を誘起することにも成功した。これら光圧による結晶成長誘起現象における注目すべき点として、集光点 (1 マイクロ程度) の大きさに比べて非常に遠い距離 (数十マイクロメートル) にある結晶に対しても、同じく結晶成長が誘起できることを見出した。また、集光点を中心に液一液相分離を経由したミリメートルオーダーの高濃度液滴を形成可能であることを見出し、その長距離結晶成長のメカニズムを理解する上で重要な知見を得た。

研究成果の概要 (英文) : A focused laser beam was irradiated close to glycine crystal generated in solution, and consequently the crystal growth control and the Ostwald ripening were successfully demonstrated. The notable result for the growth is that photon pressure generated by the focus laser can make it possible that the crystal located far from the focal point with about 1  $\mu\text{m}$  grows large. Furthermore, we found novel phenomena of the formation of mm-sized dense liquid droplet through phase transition, which provide a principal insight into the elucidation of mechanism and process of the long-distance crystal growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光圧、連続発振レーザー、結晶成長、アミノ酸、偏光、オストワルド熟成

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、ナノ結晶は物理・生物・化学及び分野横断的な学術研究はもとより、医学・薬学などの応用研究の中核を担っている。その中でも、種類が豊富な有機化合物のナノ結晶は、近年特に注目されており、それに伴い様々なナノ結晶作製法が開発され盛んに研

究が進められている。申請者は、4年前から簡便で汎用性の高いトップダウン法による有機ナノ結晶作製法として「液中パルスレーザーアブレーション法」を開発し、これまでに世界最小の顔料ナノ粒子や世界最高濃度のフラーレン水分散液の作製に成功している。さらに、それ以前からも申請者は結晶を

用いた光不斉合成の研究など、一貫して結晶化学の研究を遂行しており、光による結晶作製に対して鋭意研究してきた。

(2) 近年増原らは、飽和水溶液中に生成した尿素結晶に対して、フェムト秒レーザーアブレーションにより親結晶から娘結晶を、娘結晶から孫結晶を液中で組み立てていく結晶成長技術を開発した。しかしながら、この手法はひとつの結晶に対して成長を促進、制御できるものではなく、さらにフェムト秒レーザーのような大型且つ高額な機器を必要とするなどの欠点がある。さらには、結晶がレーザーアブレーションで粉碎されることにより、種結晶を多数作ること即ち多結晶化を誘起してしまうことから、大きく且つ良質な結晶を得たい場合には用いることができない。

このような背景の下、研究代表者の最近の研究結果として、集光レーザーの光圧を用いることにより、クラスターが効率よく集光点に集まり、結晶化が誘起されることを見出している。この光圧によって局所的に分子濃度が上昇させることが可能である事を利用し、光圧により作製した結晶もしくは自然蒸発により作製した結晶に対して、その近傍に集光レーザー光の光圧を作用させることにより、単一結晶の成長速度、方向を促進または制御できるのではないかという発想に至った。

## 2. 研究の目的

申請者は2007年に、グリシンの過飽和溶液に連続発振近赤外レーザー光を気液界面に集光することにより、光圧のみでグリシンを結晶化させることに成功した。過飽和溶液中のグリシンは、それ自身が大きな永久双極子モーメントを持ち、分子間に弱い相互作用を有する事に起因した、液状クラスターと呼ばれる大きなドメインを形成していることが報告されている。本現象は、そのクラスターが光圧により集光点に集められ、濃度が上昇し、その結果結晶化が誘起されたと考えている。また、系中で臨界核が形成されると、続いて過飽和度を消費することで結晶成長が起こる。結晶成長は系全体が化学平衡に達するまで進行するが、局所的には結晶近傍の物質濃度に依存して成長する。即ち、結晶表面では絶えず結晶化と溶解を繰り返し、結晶近傍の局所的な濃度勾配によって平衡バランスが決定される。この事から、析出した結晶の近傍にレーザーを集光し、近傍に高濃度領域を生じさせ、結晶成長を誘起する事、また結晶の成長速度の制御を主目的とする。さらに、そのメカニズム、プロセスを明らかにするため、同時に起こる物理現象とともに、分子論、電子論のレベルで光圧効果を理解する。

## 3. 研究の方法

具体的な実験方法としては、溶媒として重水を、試料としてグリシンを使用する。まずは、新しく組み立てた顕微鏡システムに結晶成長制御に対して最適となるような実験条件を探索し、結晶成長速度の変化量を、試料の初期濃度、静置時間、レーザーの強度、結晶成長方向に対する集光点の位置などの関数として調べる。また、溶媒、試料過飽和度、温度などの外的パラメータについての考察も行う。

さらに、集光点(1マイクロ程度)の大きさに比べて非常に遠い距離(数十マイクロメートル)にある結晶に対しても、同じく結晶成長が誘起できるメカニズムを、固液界面に集光した場合に誘起される現象をCCDカメラにより直接観察するとともに、同時に誘起される液面の変形現象を表面変位計により測定し、誘起された現象を種々実験パラメータの関数によって系統的に考察する。

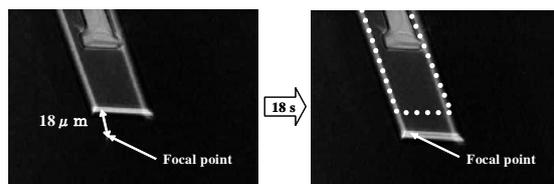
## 4. 研究成果

以下に主な研究結果を示す。

### ○光圧による結晶成長の融解

グリシンの過飽和重水溶液を、カバーガラスに滴下して液膜(厚さ約120 μm)を作製し、溶媒の蒸発を抑制するため即時にカバーガラスに蓋をした。ここで過飽和溶液を液膜にしたのは、使用した対物レンズの作動距離の制限から、これ以上液膜を厚くすると気液界面への集光がしにくくなるためである。光源としては、近赤外連続発振Nd<sup>3+</sup>:YVO<sub>4</sub>レーザー(波長1064 nm)を使用し、40倍の対物レンズを用いて気液界面に集光した。このとき、さらに高NAの対物レンズを使用することも可能であったが、油浸または水浸での使用が不可避となり、対物レンズの光吸収による熱の効果が油または水を通してサンプルに伝わる影響を排除するために、油浸、水浸の仕様ではない40倍の対物レンズを使用した。サンプルを顕微鏡のステージにセットした後、約20分後には自然蒸発による結晶析出が確認された。その後、時間と共に結晶は増大し、数分後には結晶成長が停止した。このとき、系は完全に化学平衡に達したのではなく、CCDカメラで観測している実時間内では、目視で成長を確認することはできないほど成長が遅くなったと考えられる。その析出した結晶の近傍に、約1.1 Wのレーザー光を、40倍の対物レンズ(N.A. = 0.90)を用いて固液界面に集光した。自然蒸発により析出した結晶のクロスニコル条件下におけるCCDカメラ画像を下図に示す。レーザーを照射する前には、目視で結晶の成長を確認することはできなかった。次に、レーザー光を図の矢印の場所(結晶から約18 μm)にレーザーを集光すると、集光点方向への成長が始まり、照射18秒後には結晶成長面が集光点に到達し、成長

が停止した(平均成長速度 1.0  $\mu\text{m/s}$ )。このとき、集光点側の結晶面が平面的且つ段階的に成長する様子が観察された。



このとき、結晶が集光点に近づくに従って速度は上昇し、特に集光点付近においては極端に速い結晶成長が観察された。また、結晶成長が集光点に到達するとその成長は止まり、引き続きレーザーを照射し続けても結晶に変化は見られなかった。また、別の例では非常に遅い結晶成長が確認されており、一般的に、最密充填した面の表面自由エネルギーが最も小さく面が露出しやすいなど、結晶の成長方向には異方性がある。よって、結晶成長面と集光点と位置関係が変化することによりそれぞれ異なる結晶成長挙動を示し、成長の遅い面に対して集光点を近づけた場合には成長が遅く、階段状成長が確認できたのではないかと考えられる。以上、レーザーを結晶近傍に集光することにより濃度勾配を誘起し、結晶面の相違による種々結晶成長挙動を誘起することに成功した。

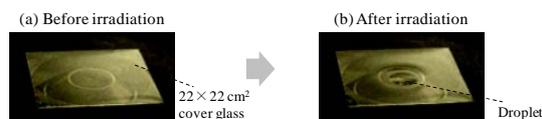
#### ○光圧によるミリメートルサイズの高濃度液滴形成と結晶成長メカニズム

上述の結晶成長のメカニズムを理解するため、結晶が析出していない条件での固液界面に集光し、CCDによる直接観察を行った。また、同時に液面表面の観察を行い、液面の変形と結晶成長との因果関係を解き明かすことに成功した。

具体的には以下のように実験を行った。対応する質量のグリシン結晶粉末と重水 1.0 g をバイアル瓶に入れ、シェイカーを用いて 60°C で 3 時間加熱振とうすることにより均一な溶液を作製した。その後、8 時間かけてシェイカーの温度を徐々に室温まで下げ、溶液を作製した。このように作製した過飽和溶液は非常に安定で、作製後 1 カ月以上経ってもバイアル瓶の中では結晶化が起こらず、見た目も均一な状態を保っていることを確かめている。その溶液 40  $\mu\text{l}$  を親水化処理した 22  $\times$  22  $\text{mm}^2$  のカバーガラスに滴下し、厚さ 100 ~ 160  $\mu\text{m}$  の液膜を作製した。溶媒の蒸発を抑制するために液膜にシャーレを被せて固液界面に捕捉用レーザーを 300 秒間集光照射した。

下図にレーザー照射前後のサンプルのデジタルカメラ写真を示す。写真はシャーレを外して撮影した。レーザー照射前の写真では、透明なグリシン重水溶液を通して、22  $\times$  22  $\text{mm}^2$  のカバーガラスとその下に対物レンズが

確認できる(下図a)。一方、300 秒間のレーザー照射後は、カバーガラスの中心に直径 5 mm 程度の丸い液滴が、グリシン溶液の液膜中に形成していることが分かる(下図b)。



また、変位計による表面形状の同時測定により、レーザー照射直後は、レーザー照射による温度の上昇に起因した表面エネルギーの不均一性から液面が下がり、集光点を中心とした超薄膜(数マイクロ程度)が形成された。その後液面が上昇する現象が観察され、CCDカメラによる直接観測と、液面の高さを測定装置により、高さ数百マイクロメートル、幅ミリメートルサイズの上述した液滴が形成されていることが分かった。また、生成したドメインの濃度測定の結果、ドメインは初期溶液よりも約 2 倍濃度が高く、またレーザーの照射を停止した後も数分程度消失しないことが分かった。この事を踏まえ、レーザーをグリシン重水溶液の固液界面に集光することにより、集光点を中心にミリメートルオーダーで高濃度のドメインが形成されることを見出し、本ドメイン形成が遠距離結晶成長誘起の原因であることが分かった。

以上のように、光圧によるマイクロなトリガーがマクロな現象を導く大変興味深い結果が得られた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. 柚山健一、杉山輝樹、増原宏 (光放射圧を用いたグリシン高濃度液滴の形成)、光アライアンス、Vol. 22, No. 4, pp. 1-4 (2011) (査読無)
2. Teruki Sugiyama and Hiroshi Masuhara, (Laser-induced crystallization and crystal growth), Chemistry - An Asian Journal, in press (2011) (査読有)
3. Takayuki Uwada, Teruki Sugiyama, Atsushi Miura, and Hiroshi Masuhara, (Wide-field light scattering imaging of laser trapping dynamics of single gold nanoparticles in solution), Proceedings of SPIE, Vol. 7762, 77620N\_1-77620N\_8 (2010) (査読有)
4. Ken-ichi Yuyama, Kei Ishiguro, Thitiporn Rungsimanon, Teruki Sugiyama, and Hiroshi Masuhara, (Single droplet formation and crystal growth in urea solution induced by laser trapping), The Journal of Physical Chemistry Letters, Vol. 1, No. 9, pp. 1321-1325 (2010) (査読有)
5. Teruki Sugiyama, Takuji Adachi, and

Hiroshi Masuhara, (Crystal growth of glycine controlled by a focused CW near-infrared laser beam), Chemistry Letters, Vol. 38, No. 5, pp. 482-483 (2009) (査読有)

6. 杉山輝樹、柚山健一 (グリシンの光圧捕捉結晶化と結晶成長制御)、化学工業、Vol. 60, No. 3, pp. 9-13 (2009) (査読無)
7. 杉山輝樹・増原宏 (グリシンの光圧捕捉結晶化と結晶成長制御)、レーザー加工学会誌、Vol. 15, 123-125 (2008) (査読無)
8. Tsuyoshi Asahi, Teruki Sugiyama, and Hiroshi Masuhara, (Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles), Accounts of Chemical Research, Vol. 41, No. 12, pp. 1790-1798 (2008) (査読有)

(他 12 件)

[学会発表] (計 50 件)

1. 杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏 (レーザー捕捉結晶化 (4): グリシン不飽和重水溶液からの結晶化と相制御) 光化学討論会、2010 年 9 月 8 日、千葉大学 (千葉)
2. Teruki Sugiyama, Thitiporn Rungsimanon, Kei Ishiguro, Ken-ichi Yuyama, and Hiroshi Masuhara, (Control of crystal polymorph in laser trapping crystallization of glycine and L-alanine) XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry, July 13-14, 2010, Ferrara, Italy
3. 杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏 (レーザー捕捉結晶化 (2): グリシン水溶液における結晶化と結晶相) 日本化学会第 90 春季年会、2010 年 3 月 27 日、近畿大学 (大阪)
4. Teruki Sugiyama (Novel crystallization phenomena induced by photon pressure acting on glycine molecules or the clusters at an air/solution interface) The 1<sup>st</sup> NCTU-NAIST Workshop on "Molecular/Nano Science, Hsinchu, Taiwan, Nov. 12, 2009.
5. 杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏 (レーザー捕捉結晶化におけるグリシン結晶の多形制御) 光化学討論会、2009 年 9 月 17 日、桐生市市民文化会館 (群馬)
6. Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon, and Hiroshi Masuhara (Crystallization, Polymorphism Control and Crystal Growth of Glycine by Photon Pressure) British Association for Crystal Growth 2009, Bristol, UK, Sep. 8, 2009.
7. 杉山輝樹、柚山健一、増原宏 (グリシンの光圧結晶化におけるレーザー偏

光依存性) 日本化学会第 89 春季年会、2009 年 3 月 27 日、日本大学 (千葉)

8. 杉山輝樹、足立宅司、増原宏 (グリシンの光圧結晶化と結晶成長制御) 第 17 回有機結晶シンポジウム、2008 年 11 月 14 日、大阪大学 (大阪)
  9. Teruki Sugiyama and Hiroshi Masuhara (Crystallization and Crystal Growth of Glycine by Laser Trapping) The 5th Asian Photochemistry Conference, Peking, P. R. China, Nov. 4, 2008.
  10. 杉山輝樹、足立宅司、増原宏 (集光近赤外レーザービームの光圧によるグリシン結晶の成長制御) 2008 年度光化学討論会、2008 年 9 月 11 日、大阪府立大学 (大阪)
- (他 40 件)

[その他]

ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/masuhara/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉山 輝樹 (SUGIYAMA TERUKI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任准教授

研究者番号：80397687

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし