

集光レーザービームの光圧による単一高濃度凸面状液滴形成
と結晶作製に関する研究

Formation of single shallow convex-shaped dense liquid droplet
and crystal by photon pressure of a focused laser beam

柚山 健一

Ken-ichi Yuyama

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

Graduate School of Materials Science

Nara Institute of Science and Technology (NAIST)

2011 年

目次

第 1 章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	光トラッピングの原理とこれまでの光圧研究	3
1.3	分子系を対象とした光圧研究	6
1.4	本研究の目的及び意義	10
1.5	本論文の構成	11
	参考文献	12
第 2 章	試料調製及び実験装置	16
2.1	サンプル調製	16
2.2	実験及び光学装置	21
2.3	吸収係数の見積	25
	参考文献	27
第 3 章	集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成	29
3.1	緒言	29
3.2	グリシン単一液滴の形成と観察	30
3.3	グリシン単一液滴の濃度測定	36
3.4	高濃度液滴の形成メカニズム	42
3.5	高濃度液滴形成を経由した結晶化	50
3.6	様々な化合物における液滴形成	52
3.7	まとめ	54
	参考文献	56
第 4 章	光圧と液状クラスターとの相互作用による高濃度液滴の形成 と結晶化及び相制御	59
4.1	緒言	59
4.2	グリシン高濃度液滴の体積・生成速度・形状のレーザー強度・ 偏光・溶液濃度依存性	60

4.3	グリシン高濃度液滴のラマン分光解析	65
4.4	グリシン結晶化及び相変化のレーザー強度・偏光・溶液濃度 依存性	67
4.5	不飽和グリシン溶液における結晶化と成長・溶解	73
4.6	まとめ	76
	参考文献	77
第5章	集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の操作	79
5.1	緒言	79
5.2	グリシンの単一高濃度液滴の操作	80
5.3	単一高濃度液滴の輸送メカニズム	83
5.4	まとめ	86
	参考文献	88
第6章	総括	89
	業績リスト	91
	謝辞	100

第 1 章

序論

1.1 緒言

光は物理、化学、生物などの基礎科学はもとより、情報・通信、ライフサイエンス、環境、エネルギーなど幅広い産業分野において不可欠なツールとなっている。我々は、様々なものを『光で観る』、『光で創る』、そして『光で伝える』ことができる。例えば、光吸収に基づく分光計測や発光物質を用いた可視化技術は、複雑な物性や構造・現象を『光で観る』ことを可能にし、幅広い分野で重要な分析手法となっている。また、光照射により誘起される光反応を通して、感光性材料のパターンが形成され、微細加工を行うことが可能である。レジスト材へのパターン露光によって行われるフォトリソグラフィは、半導体デバイスやフラットパネルディスプレイの製造過程において不可欠な手法である。さらに、光励起によって生じる電荷分離を利用すると、光エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことが可能となり、太陽光発電は化石燃料を用いた従来の方法に変わるクリーンな発電手法として期待されている。このように我々は、微細構造やエネルギーを『光で創る』ことができる。光で創られたエネルギーを用いてディスプレイを駆動させれば、我々の目に届く映像を作り出すことができ、情報を『光で伝える』ことができる。

このような光応用技術の発展過程において、レーザーは大きな役割を果たしてきた。レーザーの特徴の一つは、光を非常に短い時間に閉じ込めることが可能（パルス化）なことである。このパルスレーザーは、分光計測において時間分解測定を可能にし、分子の過渡的な情報を我々に観ることを可能にした。もう一つの特徴は、光を非常に狭い空間に閉じ込めることが可能なことであり、高い光子密度を実現できる。本特徴を利用した高次高調波発生や多光子吸収などの非線形現象を利用することにより、空間分解能の高いイメージングを行うことができる。さらには、高分子やガラスなどの透明材料への加工や、三次元光造形などを通して新規なマイクロマシンやデバイスを創

ることも可能となった。

一方光照射は、上述のような光吸収をトリガーとする現象だけではなく、光の力学的な作用、物理的な作用を物体へ及ぼすことも可能である。この作用は光圧（放射圧）と呼ばれている。レーザー光を対物レンズにより強く絞り込むことによって生じる光圧は、常温・常圧においてマイクロメートルサイズの物体を液中で非接触かつ非破壊に捕捉し（図 1.1a）、三次元的に操作する事ができる唯一の手法として発展してきた[1]。本手法を、集光スポットよりも遥かに小さなナノサイズの物体に応用すると、スポット内で複数の対象物が捕捉され、結果としてその集合体が形成される（図 1.1b）。特に分子を捕捉対象とした場合には、分子固有の分子間相互作用や温度、濃度などの実験条件、さらには界面分子の特異な分子配列など様々な要因に起因した集合体が形成される[2]。分子集合体の機能は、その集合体内の分子配列に強く依存しており、光圧特有の分子配列を実現することが出来れば、今までにない新しい機能を集合体に付加することが可能となる。例えば、分子が三次元的に規則的に配列した結晶の作製は、分子を分離・精製するために有用であるだけでなく、タンパク質などの機能を調べる上でも重要である。等方性溶液から三次元結晶へと発展する過程における中間相の作製は、液晶のような機能性材料に関する研究分野だけではなく、未だ完全に解き明かされていない結晶化過程の詳細な研究においても重要な役割を果たすであろう。

光圧を用いた分子集合体の形成は、実効的な捕捉力の観点から、分子量の大きな種々高分子を捕捉対象として始まった[3]。一方、捕捉対象物が有機低分子の場合には、孤立した単一分子への光圧捕捉力は弱く、安定な捕捉は実

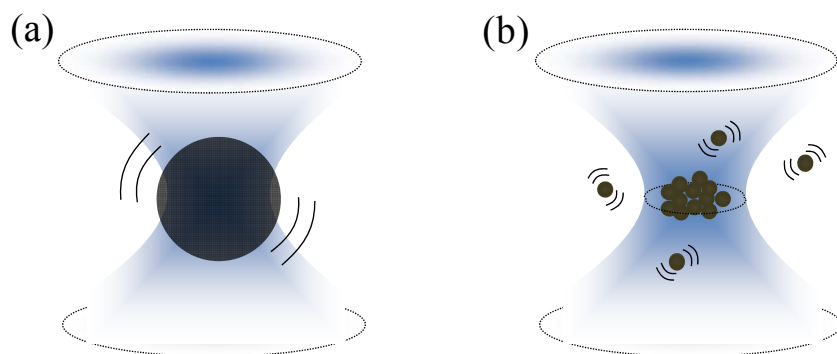


Figure 1.1 Schematic illustrations of (a) optical trapping of a micro-sized particle and (b) assembly formation of nanoparticles.

現されないものの、光圧の影響により集光スポット内で拡散が抑制されることが報告されており、単一分子系においても光圧は有効に作用するという事が実証されている[4, 5]。低分子であっても、その強い分子間相互作用により J 会合体を形成する色素分子を捕捉対象とすれば、光圧により集合体を形成することが明らかとなっている[6]。この実験では、色素分子の自己組織化過程に外部摂動として光圧を作用させると、集光位置で会合体の形成が促進するとともに、会合体内部の分子配列が揃うことが見出されている。

本研究では、分子系における光圧のさらなる可能性を示すことを目的とし、光圧による分子集合体形成をさらにサイズの小さな低分子へと展開した。

1.2 光トラッピングの原理とこれまでの光圧研究

本節では、光の運動量変化に基づく力学的相互作用として説明される光圧（放射圧）について述べる。光に質量はないが、光を粒子（フォトン）と考えると 1 個のフォトン は h/λ (h ; プランク定数、 λ ; 光の波長) で与えられる運動量を有している。光圧は、このフォトンの運動量に関する保存則を使って説明することが可能である。単純な例として、図 1.2 のように、光が鏡で反射されたときに発生する光圧について考える。このとき、フォトン は鏡に衝突して運動方向が変わるので、フォトンの運動量は P_1 から P_2 に ΔP だけ変化する。この運動量変化が保存則に従って鏡に受け渡され光圧となる。

この光圧は、光の粒子性を唱えた Newton により 17 世紀に予言され、19 世紀末に Maxwell の電磁気理論により証明された。その直後に Levedov や Nichols 等が巧妙な装置をつくって、実験により光圧の力を測定する事に初めて成功している[7, 8]。しかしながら、定常光により生じる光圧は非常に小

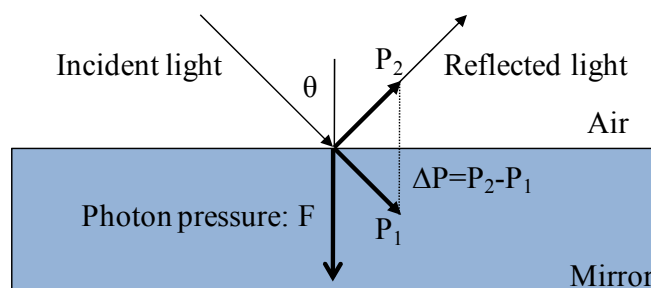


Figure 1.2 Photon pressure generated by light reflection at an air/mirror interface.

さく、その有用性が示されることはなかった。その後、1960年のルビーレーザーの発明が光圧研究にブレークスルーをもたらした。ベル研究所の Ashkin はレーザー光を照射する対象がマイクロメートルサイズになると、光圧は微小物体を捕捉するのに十分な大きさとなり得ることを理論的に見積り、レーザー発振から 10 年後の 1970 年にポリスチレン微粒子の光捕捉に初めて成功した [9]。これが、光圧を用いた実験研究の幕開けである。この最初の光捕捉実験では、二本のルビーレーザーを対向させて水中のポリスチレン微粒子に照射し、微粒子を挟み込むように捕捉した。その後、1986年に、単一レーザービームを対物レンズを用いて集光することにより、微粒子 1 個の光捕捉に成功し (図 1.3)、さらに捕捉した物体を三次元的に操作可能であることを理論及び実験から明らかにした [10]。この画期的な方法は、「光トラッピング (Optical trapping)」、「レーザートラッピング (Laser trapping)」、「光ピンセット (Optical tweezers)」等と呼ばれ、現在、ミクロンサイズの単一物体を常温、液中で非接触かつ非破壊に捕捉し、三次元的に操作することができる唯一の手法として幅広く利用されている。

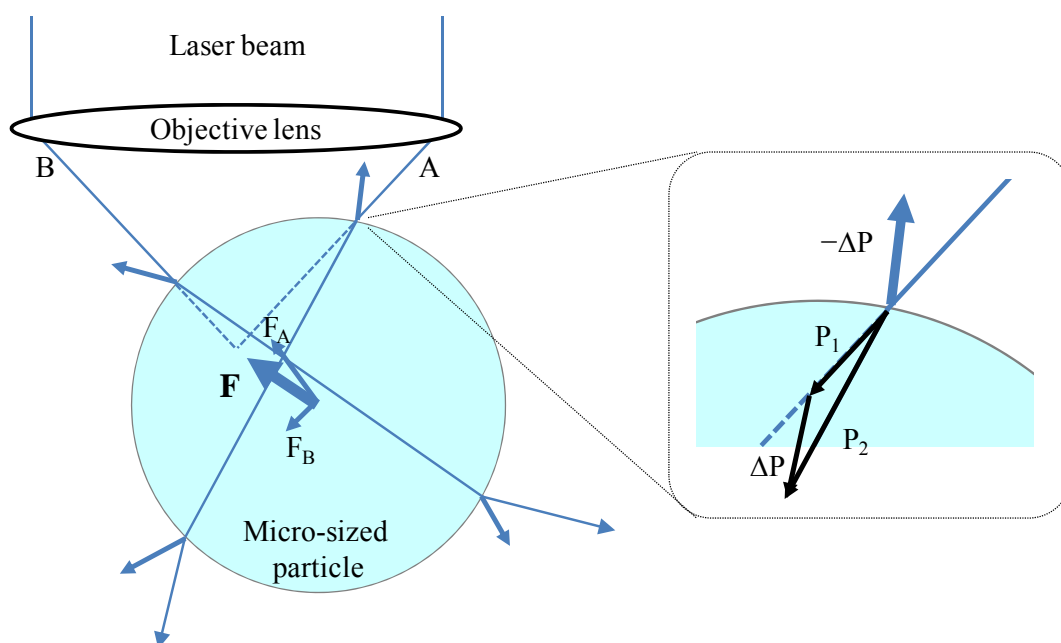


Figure 1.3 Principle of laser trapping of a micro-sized particle by a focused laser beam. The trapping of the object can be explained by ray optics.

ここで、これまで報告されている光圧に関する研究を、次のように分類してまとめる。

1) 高度な光操作技術の開発

複数の対象物を任意の場所に配置する様々な技術が報告されている。Sasaki 等は、レーザー光をコンピューター制御の電動ミラーで走査し、任意のパターンを繰り返し描画することにより、マイクロメートルサイズの微粒子を配列させる光マニピュレーション技術を開発した[1, 11, 12]。さらに、回折光学素子 (DOE; Diffractive Optical Element) や、空間光変調素子 (SLM; Spatial Light Modulator) などのデバイスを用いることにより、レーザー光の空間プロファイルを直接制御し、より複雑な操作が可能となってきた[13-18]。

2) ソフトマテリアルの物性評価

1973年、Ashkinは光圧による液体表面の局所的なマニピュレーションについて報告している[19]。図1.4のように、気液界面に垂直にレーザー光を照射すると、気体と液体の屈折率の違いにより光の運動量変化が起こり、液体表面に光圧が働く。結果として、レーザーの入射方向によらず屈折率の小さい物質の方向へ界面が引っ張られる。この手法を用いて、表面張力などの液面物性を測定する研究が Sakai 等によって報告されている[20, 21]。同様のメカニズムにより、誘電体ソフトマテリアルを挟み込むように捕捉すると、周辺領域よりも屈折率の高い領域が、光圧により外側に引っ張られてレーザー照射領域を満たすように伸長する現象が誘起される[22]。この手法は非接触

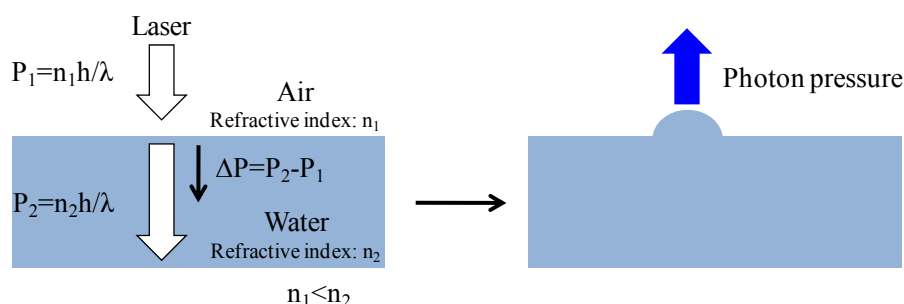


Figure 1.4 Schematic illustration of photon pressure effect at an air/liquid interface under laser irradiation.

にソフトマテリアルの伸縮性や弾性を測定する方法として注目されている。Bar-Zvi 等は光ピンセットを膜やベシクルの物性評価に応用している [23, 24]。

3) 生物学、生命科学分野での応用

光圧に基づく光マニピュレーション技術が最も応用されている分野の一つが、生物学、生命科学の分野である。Ashkin らが行ったタバコモザイクウイルスの光捕捉が、光ピンセットの生物への最初の応用である [25]。その後、光源をアルゴンレーザー (514.5 nm) から YAG レーザー (1064 nm) に変えることで対象物による光吸収を抑制し、大腸菌、酵母細胞、赤血球、植物細胞、藻類などを損傷することなく捕捉・操作することに成功した [26]。また、細胞融合やバクテリアのべん毛の力学的性質の研究においても成果を挙げている [27, 28]。細胞膜を破壊せずにそのままの状態に細胞内に存在する小器官を操作できるため、細胞核内の染色体の研究や、細胞内を輸送される顆粒や小器官の研究にも応用されている [29-33]。生体分子の微小な力の計測においても利用され、筋収縮に関与するミオシンや細胞内輸送に関与するキネシンなどの生体分子モーターに関する研究の他に [34-40]、DNA 分子の弾性定数の測定や DNA 結合タンパク質の力学計測に関する研究が報告されている [40-44]。

4) 光駆動マイクロマシンへの応用

光圧を動力源として活用する光駆動マイクロマシンの開発が行われている [45-47]。Ikuta, Maruo 等は三次元光造形法を用いて、光圧によって駆動するマイクロポンプやナノピンセット、さらには複雑なマイクロ流路をもつ化学分析チップなどを作製し、その動作を実証している [48-50]。

ここでまとめた光圧研究での光捕捉対象は主に、捕捉用レーザーの波長よりも大きなマイクロメートルサイズの物体である。ナノサイズの物体の光捕捉については、次節でその原理と研究例について記述する。

1.3 分子系を対象とした光圧研究

マイクロメートルサイズの単一粒子の光捕捉の説明で用いた図 1.3 は、微粒子が光の波長よりも十分大きい場合に適用することが可能である。一方、波長よりも小さい粒子、すなわちナノ粒子やさらに小さな分子クラスターに

対しては図 1.3 のように幾何光学的に考えることはできなくなる。このような小さな対象物に対して、レーザー光の集光スポットは点ではなく、波長オーダーの広がりを持っており、光の波動性を考慮した理論を用いる必要がある。レイリーの光散乱理論によると、波長よりも十分小さい物質は、1 個の電気双極子として近似することができる。集光レーザービームを作用させた場合、光照射によって生じた誘起分極（電気双極子）と集光レーザービームの光電場との相互作用により、次の式で表わされる力（光圧）が対象物に働く。

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2}\alpha\nabla|\mathbf{E}|^2 + \alpha\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (1-1)$$

ここで、 \mathbf{E} は電場、 \mathbf{B} は磁束密度である。 ∇ は空間座標に関する勾配を与える演算子である。 α は対象物を双極子で近似した時の分極率で、対象物の半径 r と屈折率 n_1 及び溶媒の屈折率 n_2 と誘電率 ϵ_2 を用いて次の式で表わされる。

$$\alpha = 4\pi\epsilon_2 r^3 \frac{(n_1/n_2)^2 - 1}{(n_1/n_2)^2 + 2} \quad (1-2)$$

式 (1-1) の右辺第一項は、双極子が空間強度分布をもつ電場中に置かれたときに生じる静電応力を示し、勾配力と呼ばれる。対象物の屈折率が溶媒の屈折率に比べて大きい場合 ($n_1 > n_2$)、勾配力は対象物を電場勾配の最も大きい方向、すなわちレーザー光の集光位置に引き寄せる力として働く。第二項はポインティングベクトルの進行方向が時間的に変化することにより生じる力であり、散乱力と呼ばれる。顕微鏡にレーザー光を導入する場合、開口数の大きな対物レンズを用いて集光すると、勾配力の方が散乱力に比べて十分に大きくなるため、対象物が集光点に引き寄せられる方向に作用する勾配力に支配される。ここで、勾配力のみが働くと近似した場合、対象物と光との相互作用により式 (1-3) で表される光圧ポテンシャルが形成する。よって液中での光捕捉では、このポテンシャルの深さが、対象物が溶液中で溶媒分子の衝突により有する熱運動(ブラウン運動)エネルギー kT (k はボルツマン定数、 T は絶対温度)よりも十分に深い場合に、安定に捕捉される。

$$U = -\frac{1}{2}\alpha|\mathbf{E}|^2 \quad (1-3)$$

ナノ粒子の光捕捉に関しては、これまで金属や半導体ナノ粒子を対象とした研究が主に展開されてきた[51-53]。実際に、80 nmの金ナノ粒子を液中で一粒捕捉し、基板上の任意の位置に移動して固定することを繰り返すことにより、任意のパターンを形成できることが実証されている[54]。その一方で、ナノ物質を捕捉対象とする場合において最も興味深い現象は、レーザー光の集光スポット内で複数の物体が捕捉され、集光位置に集合体が形成される現象である。金属、高分子ナノ粒子を対象として、集光点におけるそれらの集合体形成が報告されている[55-59]。

高分子や超分子を対象とした光圧誘起の分子集合体作製についても報告されている[3, 60-71]。Masuhara 等はこれまでに種々高分子を用いて、光捕捉による集合体形成に関する研究を系統的に行っている。図 1.5 に光圧による集合体形成の実験に使用された高分子の化学構造を示す。スルホン酸を有する高分子電解質[3, 60]、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドとその共重合体や誘導体[61, 62]、ポリ-N-ビニルカルバゾール[63, 64]において、集合体形成が観察されている。いずれの場合も、最終的に数 μm ～数十 μm の単一マイクロ粒子が形成される。これらの結果から、光捕捉可能な高分子の最小回転半径は 5.5 nm であることや、光圧捕捉力は高分子電解質の静電反発力を抑えるのに十分な大きさを持つこと、また高分子の水素結合ネットワークを切り離し相転移を引き起こすことができること、等が明らかとなっている。

一方、液中へのレーザー集光は、光圧を生じさせるだけでなく、同時に溶液の光吸収による温度上昇やそれに伴う対流・液面変形を誘起し、それらが分子集合体形成と密接に関連する興味深い現象が観察されている。Masuo 等は、マランゴニ対流やベナール対流が激しい溶液に集光レーザービームを作用させると、溶液の流れの方向に沿って集光位置を起点とした長さ数ミリメートルにも及ぶ糸状高分子集合体が形成されることを見出している[68]。さらに、高分子溶液の溶媒蒸発過程に光圧を作用させると、自然蒸発により形成する構造、すなわち自己組織化的な構造とは異なる光圧特有の分子集合体が形成されることが実験的に示されている。また、Nabetani 等は、集光レーザービーム照射による溶液の局所温度上昇によって引き起こされる液膜変形現象を利用して、集光位置に形成する分子集合体を基板上に析出させる方法

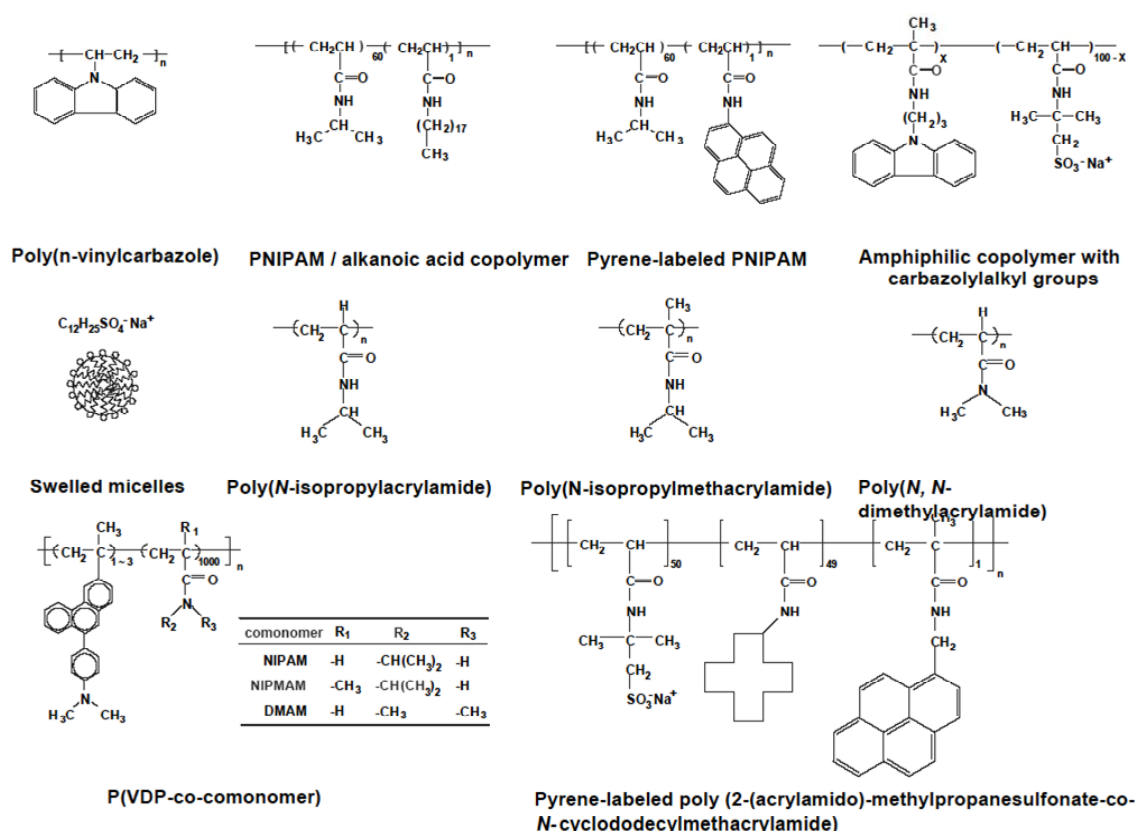


Figure 1.5 Chemical structures of polymers for laser trapping experiments.

を開発した[69-71]。興味深いことに、形成する分子集合体の大きさは、あるレーザー強度で最大となり、このメカニズムを光圧による分子集合と対流による物質輸送の観点から詳細に議論した。

低分子を用いた集合体形成という点では、上述したようにJ会合体を形成するシアニン系色素分子(Pseudoisocyanine; PIC)を対象とした研究が、2007年に Tanaka 等によって報告されている[6]。J会合体は、分子間相互作用によってPICが一次的に自己組織化した超分子集合体である。自然溶媒蒸発により溶液中の分子濃度を増加させ、J会合体の形成が進行する過程に集光レーザービームの光圧を作用させると、集光位置でJ会合体の形成や成長が促進されることが実証されている。捕捉した会合体を分光学的に解析した結果、作製した会合体は自然蒸発過程などを通して自己組織的に形成される会合体よりも分極率の大きな分子配列を有することが明らかとなっている。また、常温の溶液中ではJ会合体を形成しない他の色素分子においても、光

圧効果により J 会合体形成を誘起出来ることを見出されている。さらに、光圧によって形成した会合体を基板上に析出させ、その蛍光偏光特性を調べることにより、会合体の遷移双極子モーメントが集光レーザービームの偏光方向に配向することが明らかにされている [72]。これらの結果は、低分子においても強い分子間相互作用により会合体を形成する化合物においては、光圧により分子集合体の形成や成長が促進され、さらに、集合体の分子配列をレーザー光の偏光により制御することができることを示している。

1.4 本研究の目的及び意義

上述のように、これまで集合体形成及びそのメカニズムについては、共役長が長く比較的分解しやすい色素分子の J 会合体を捕捉した結果について考察されてきた。光圧科学の分子系へのさらなる発展のためには、さらにサイズの小さな低分子からなる会合体、すなわち剛直な J 会合体とは異なるよりソフトな会合体を捕捉対象とし、光捕捉による集合体形成を実証することが不可欠である。そこで、本研究では、捕捉対象物として強い分子間相互作用を有する有機低分子や無機塩が液中で形成する液状クラスターに着目する。例えば、生体を構成する α -アミノ酸の一種であるグリシンは中性溶液中でそのほとんどが双性イオンとして存在し、分子間には静電相互作用と水素結合による強い分子間相互作用が働く。また、強い永久双極子を有する尿素分子、そして無機塩は、溶液中で分子間または原子間に強い静電相互作用が働く。これらの化合物はその分子間または原子間相互作用により液状クラスターを形成することが知られている [73]。溶液中の分子は、熱揺らぎによる溶媒分子との衝突により常に乱雑に動き回っており、この挙動はブラウン運動と呼ばれる。分子間に強い相互作用が働く場合は、周辺の溶液とは性質を異にする分子集団が有限時間存在することが可能である。結晶化における結晶核はこのような濃度ゆらぎを通して形成される。このような分子集団は、ある程度の分子間相互作用を保持したまま時々刻々と形状や大きさが変化し、結晶状態のような固定された相互作用を有しないことから液状クラスターと呼ばれる [74]。このような液状クラスターは単に新規な光捕捉対象物として魅力的であるだけでなく、その分子配列の高い自由度から温度、濃度、対流、界面などの種々実験因子を反映した特異的な分子配列を誘起する可能性があり、光圧特有の分子集合体の形成が期待される。本研究では、集光レーザービー

ムによる液状クラスターの高効率な光捕捉により誘起される新奇光誘起集合体の創成を主目的とし、その形成ダイナミクス・プロセスを考察する。

1.5 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章では、本研究に関連する光捕捉の研究背景及び国内外の研究成果について述べ、本研究の目的及び構成について概説した。

第2章では、本研究で用いた化合物の特性、サンプル調製方法、実験光学系などを述べる。本研究の実験で主に使用したグリシンの基礎物性、溶液中でのクラスター形成に関する研究、及び結晶多形についてまとめる。

第3章では、グリシン重水過飽和溶液の液膜の固液界面に集光レーザービームの光圧を作用させると、初期溶液よりも約2倍高い濃度を有するミリメートルサイズの単一高濃度凸面状液滴が形成する現象について述べる。液滴形成過程を、レーザー変位計を用いた液面プロファイル測定とCCDカメラによる直接観察により調べ、光圧によるクラスターの光捕捉と集光点に向かう対流による効率的な物質輸送の観点から考察する。

第4章では、光圧を用いて作製した高濃度液滴や結晶の内部構造に対する初期濃度、及び捕捉用レーザーの強度や偏光依存性を、その形状及び分光学的解析結果より議論する。さらに、これらの結果を、溶液中でのクラスター構造と、クラスターに対する光圧捕捉力の観点から考察する。

第5章では、集光レーザービームを高濃度液滴の外側に作用させることにより誘起される液滴の移動について述べる。液滴形成と操作という一連の動作を、溶液中に分散している分子クラスターを大量に集め輸送する技術、すなわちミリメートルスケールでの分子操作と位置付け、本液滴移動のメカニズムを、クラスターの光捕捉及び対流の効果から考察する。

第6章では、本学位論文を総括し、本研究の意義や今後の展望について記述する。

参考文献

- [1] マイクロ化学 微小空間の反応を操る (化学同人, 1993) P. 63-104.
- [2] Single Organic Nanoparticles (Springer) P. 321-340.
- [3] J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7687.
- [4] M. A. Osborne, S. Balasubramanian, W. S. Furey, D. Klenerman: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3160.
- [5] G. Chirico, C. Fumagalli, G. Baldini: *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2508.
- [6] Y. Tanaka, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18457.
- [7] P. N. Levedev: *Ann. Der Physik* **1901**, *6*, 433.
- [8] E. F. Nichols, G. F. Hull: *Phys. Rev.* **1903**, *17*, 26.
- [9] A. Ashkin: *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 156.
- [10] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu: *Opt. Lett.* **1986**, *11*, 288.
- [11] K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1463.
- [12] H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, H. Masuhara: *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 469.
- [13] E. R. Dufresne, D. G. Grier: *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 1974.
- [14] E. R. Dufresne, G. C. Spalding, M. T. Dearing, S. A. Sheets, D. G. Grier: *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 1810.
- [15] P. C. Mogense, J. Glückstad: *Opt. Comm.* **2000**, *175*, 75.
- [16] J. E. Curtis, B. A. Koss, D. G. Grier: *Opt. Comm.* **2002**, *207*, 169.
- [17] P. J. Rodrigo, V. R. Daria, J. Glückstad: *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 74103.
- [18] V. R. Daria, P. J. Rodrigo, J. Glückstad: *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 323.
- [19] A. Ashkin, J. M. Dziedzic: *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *30*, 139.
- [20] K. Sakai, D. Mizuno, K. Takagi: *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 046302.
- [21] S. Mitani, K. Sakai: *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 031604.
- [22] J. Guck, R. Ananthakrishnan, T. J. Moon, C. C. Cunningham, J. Käs: *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5451.
- [23] R. Bar-Ziv, R. Menes, E. Moses, S. A. Safran: *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3356.
- [24] R. Bar-Ziv, T. Frisch, E. Moses: *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3481.
- [25] A. Ashkin, J. M. Dziedzic: *Science* **1987**, *235*, 1517.
- [26] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, T. Yamane: *Nature* **1987**, *330*, 769.

- [27] R. W. Steubing, S. Cheng, W. H. Wright, Y. Numajiri, M. W. Berns: *Cytometry* **1991**, *12*, 505.
- [28] S. M. Block, D. F. Blair, H. C. Berg: *Nature* **1989**, *338*, 514.
- [29] H. Liang, W. H. Wright, W. He, M. W. Berns: *Exp. Cell Res.* **1991**, *197*, 21.
- [30] H. Liang, W. H. Wright, S. Cheng, W. He, M. W. Berns: *Exp. Cell Res.* **1993**, *204*, 110.
- [31] I. A. Vorobjev, H. Liang, W. H. Wright, M. W. Berns: *Biophys. J.* **1993**, *64*, 533.
- [32] H. Liang, W. H. Wright, C. L. Rieder, E. D. Salmon, G. Profeta, J. Andrews, Y. Liu, G. J. Sonek, M. W. Berns: *Exp. Cell Res.* **1994**, *213*, 308.
- [33] A. Ashkin, K. Schutze, J. M. Driedzic, U. Euteneuer, M. Schliwa: *Nature* **1990**, *348*, 346.
- [34] H. Miyata, H. Hakozaki, H. Yoshikawa, N. Suzuki, K. Kinoshita Jr, T. Nishizaka, S. Ishiwata: *J. Biochem* **1994**, *115*, 644.
- [35] T. Nishizaka, H. Miyata, H. Yoshikawa, S. Ishiwata, K. Kinoshita Jr: *Nature* **1995**, *377*, 251.
- [36] J. E. Molloy, J. E. Burns, J. Kendrick-Jones, R. T. Tregear, D. C. S. White: *Nature* **1995**, *378*, 209.
- [37] S. M. Block, L. S. B. Goldstein, B. J. Schnapp: *Nature* **1990**, *348*, 348.
- [38] S. C. Kuo, M. P. Sheetz: *Science* **1993**, *260*, 232.
- [39] K. Svoboda, C. F. Schmidt, B. J. Schnapp, S. M. Block: *Nature* **1993**, *365*, 721.
- [40] K. Svoboda, S. M. Block: *Cell* **1994**, *77*, 773.
- [41] T. T. Perkins, S. R. Quake, D. E. Smith, S. Chu: *Science* **1994**, *264*, 822.
- [42] P. Cluzel, A. Lebrun, C. Heller, R. Lavery, J. Viovy, D. Chatenay, F. Caron: *Science* **1996**, *271*, 792.
- [43] S. B. Smith, Y. Cui, C. Bustamante: *Science* **1996**, *271*, 795.
- [44] H. Yin, M. D. Wang, K. Svoboda, R. Landick, S. M. Block, J. Gelles: *Science* **1995**, *270*, 1653.
- [45] M. E. J. Friese, H. Rubinsztein-Dunlop, J. Gold, P. Hagberg, D. Hanstorp: *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 547.
- [46] P. Galajda, P. Ormos: *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 249.
- [47] S. Matsuo, S. Kiyama, Y. Shichijo, T. Tomita, S. Hashimoto, Y. Hosokawa, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 051107.

- [48] S. Maruo, K. Ikuta, H. Korogi: *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 133.
- [49] S. Maruo, H. Inoue: *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 144101.
- [50] S. Maruo, H. Inoue: *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 084101.
- [51] P. M. Hansen, V. K. Bhatia, N. Harrit, L. Oddershede: *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1937.
- [52] J. Prikulis, F. Svedberg, M. Käll, J. Enger, K. Ramser, M. Goksölr, D. Hanstorp: *Nano Lett.* **2004**, *4*, 115.
- [53] L. Jauffred, L. B. Oddershede: *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1927.
- [54] S. Ito, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 482.
- [55] S. Ito, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2566.
- [56] C. Hosokawa, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *Phys. Rev. E* **2004**, *70*, 061410.
- [57] C. Hosokawa, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *Phys. Rev. E* **2005**, *70*, 021408.
- [58] H. Yoshikawa, T. Matsui, H. Masuhara: *Phys. Rev. E* **2004**, *70*, 061406.
- [59] A. Tanaka, T. Sugiura, T. Kawai, Y. Hasegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L259.
- [60] T. A. Smith, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1660.
- [61] J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, T. Taniguchi, T. Miyashita: *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2741.
- [62] J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, K. Iwai: *Langmuir* **1997**, *13*, 414.
- [63] P. Borowicz, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5900.
- [64] P. Borowicz, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1896.
- [65] W. Singer, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop: *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 011916.
- [66] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L1234.
- [67] Y. Tsuboi, T. Shoji, M. Nishino, S. Masuda, K. Ishimori, N. Kitamura: *Appl. Sur. Sci.* **2009**, *255*, 9906.
- [68] S. Masuo, H. Yoshikawa, H. Nothofer, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6917.
- [69] Y. Nabetani, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21399.

- [70] Y. Nabetani, H. Yoshikawa, A. C. Grimsdale, K. Müllen, H. Masuhara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 449.
- [71] Y. Nabetani, H. Yoshikawa, A. C. Grimsdale, K. Müllen, H. Masuhara: *Langmuir* **2007**, *23*, 6725.
- [72] Y. Tanaka, H. Yoshikawa, T. Asahi, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 041102.
- [73] R. M. Ginde, A. S. Myerson: *J. Cryst. Growth* **1992**, *116*, 41.
- [74] D. Erdemir, A. Y. Lee, A. S. Myerson: *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 621.

第 2 章

試料調製及び実験装置

2.1 サンプル調製

まず始めに、本研究で重点的に用いたグリシン重水溶液について述べる。溶質としてグリシン (Wako, >99.0%)、溶媒として重水 (Cambridge Isotope Laboratories Inc., D=99.9%) を用いた。軽水を用いず重水を用いた理由については 2.3 節で記述する。グリシンはアミノ酸の中で最も単純な化学構造を持ち、図 2.1a に示すように不斉炭素を持たないため、生体を構成する α -アミノ酸の中では唯一光学異性体がない。また、グリシンの等電点は 5.98 であり、中性溶液中ではほとんどの分子は、カルボキシル基がアニオン化、アミノ基がカチオン化された双性イオンの状態で存在することが知られている (図 2.1b) [1]。

双性イオンの状態では、永久双極子による非常に強い長距離分子間相互作用と、水素結合に起因する強い短距離相互作用がグリシン分子間に働き、分子同士が繋がったクラスターが形成される [2-7]。グリシンクラスターの研究は Myerson らによって長年研究されている。Myerson らは、グリシン水溶液の拡散係数が濃度と共に減少し、その変化は飽和濃度を境にして急激にゼロに向かって低下することを実験的に見出した [2]。そして、この変化は分子クラスターの形成に起因していると説明した。その後、様々な実験及び理論的な考察を通して、過飽和溶液中では数個の分子が集まったクラスターが形成

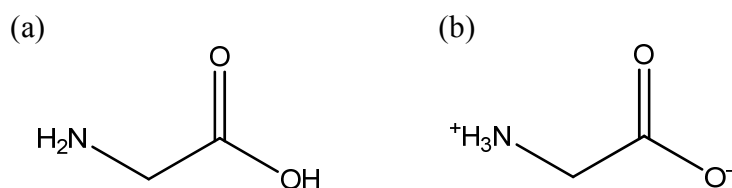


Figure 2.1 Chemical structures of (a) glycine and (b) its zwitter ion.

していることを間接的に見出した[3-6]。これらの一連の研究をさらに発展させるために、彼らは2005年にグリシン水溶液からの結晶化過程を小角X線散乱(SAXS)により調べた。そして、グリシン分子は過飽和溶液中で二量体(ダイマー)を形成しており、濃度の上昇と共にそれらが集まったクラスターが形成することを直接的に観察した[7]。グリシンクラスターの平均サイズはダイマーが数個集まった程度であることを明らかにした。しかしながら、測定されたクラスターサイズは平均であり、実際の溶液中ではさらにサイズの大きなクラスターが、濃度や温度揺らぎによって過渡的に形成していると考えられる。それらは、流体のように時々刻々と形状や大きさが変化している。そのためグリシンクラスターは液状クラスターと呼ばれている。

実験で用いた3種類のグリシン重水溶液の濃度と飽和度を図2.2に示す。グリシン分子は重水中で双性イオンになっており、プロトン化されたアミノ基($-\text{NH}_3^+$)の水素原子は溶媒の重水素原子により自由に交換される。結果として、溶媒の重水分子の重水素原子も水素化される。グリシン1分子あたりアミノ基の3個の水素、重水1分子あたり2個の重水素が交換可能である。グリシン及び重水のモル濃度をそれぞれ C_{gly} , $C_{\text{D}_2\text{O}}$ とすると、交換可能な重水素原子と水素原子の比は $2 \times C_{\text{D}_2\text{O}} : 3 \times C_{\text{gly}}$ となる。本研究で用いた溶液においては、過飽和溶液で8.3:1、飽和溶液で11.5:1、不飽和溶液で16.7:1で、アミノ基の水素原子が重水素原子に置換される。すなわち、過飽和溶液では89.2%、飽和溶液では92.0%、不飽和溶液では94.4%の割合で、双性イオンのアミノ基($-\text{NH}_3^+$)の水素原子が重水素原子に置換されている。

		Supersaturated solution	Saturated solution	Unsaturated solution
Glycine		0.3 g (4.0 mmol)	0.22 g (2.9 mmol)	0.15 g (2.0 mmol)
D ₂ O		1.0 g (50 mmol)	1.0 g (50 mmol)	1.0 g (50 mmol)
Concentration	wt%	23	18	13
	M	3.7	2.7	2.0
Saturation value		1.36	1.00	0.68

Figure 2.2 Concentrations and saturation values of supersaturated, saturated, and unsaturated D₂O solutions of glycine used in this experiment.

以下の手順でサンプル溶液の作製を行った。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 (Taitec, BR-21UM MR) 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、過飽和溶液、飽和溶液、不飽和溶液を作製した。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。図 2.3 に示す手順でグリシン溶液の液膜を作製し実験に用いた。液滴形成の場合は、図 2.3a に示すように、それぞれの溶液 40 μl を親水化処理した 22 \times 22 mm^2 のカバーガラス (Matsunami, No. 1S ; 0.15-0.18 mm Thickness) に滴下し、厚さ 100~160 μm 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照射した。一方、結晶化の場合は、図 2.3b に示すようにカバーガラスとバイアル管の上部をシリコン接着剤で張り合わせたハンドメイドのサンプル管を用いた。サンプル管を親水化処理し、グリシン溶液 15 μl を滴下し、厚さ 120 μm 程度の液膜を作製した。溶媒の蒸発を抑制するためにサンプル管のフタを閉め、顕微鏡のステージに載せて液膜の気液界面に捕捉用レーザーを照射した。

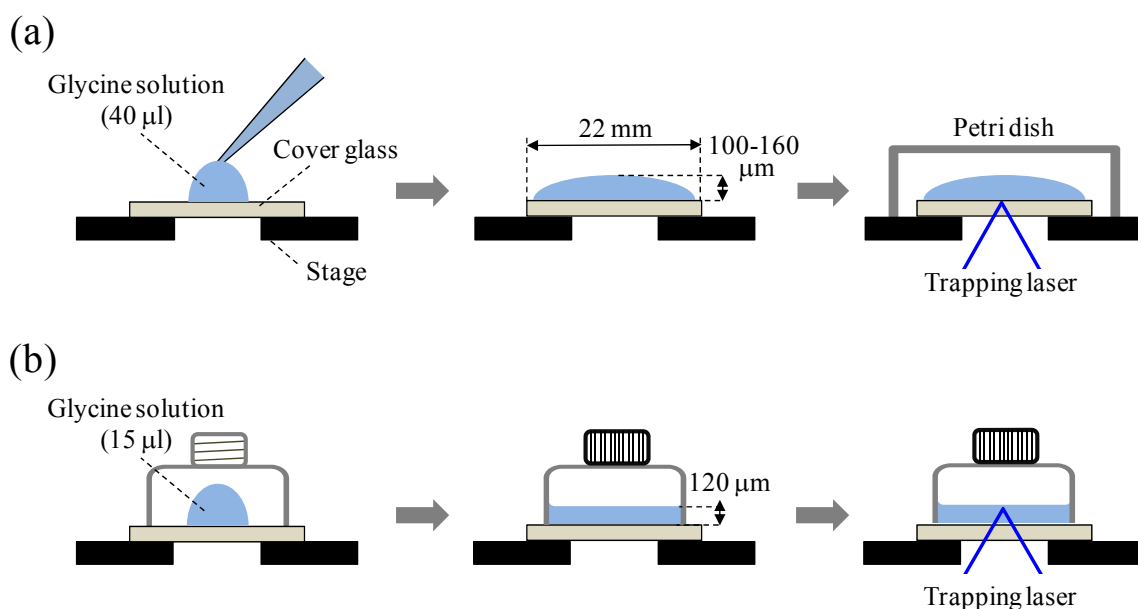


Figure 2.3 Preparation process of a thin film of glycine D_2O solutions (a) for droplet formation and (b) for crystallization.

ここでグリシンの多形について述べる。グリシンは結晶化のダイナミクスやメカニズムの研究において、代表的なモデル化合物としてよく用いられ、その結晶構造や相構造について多くの論文が報告されている。それらの論文により、グリシンは3種類の結晶多形、 α 、 β そして γ をとることが分かっており（図 2.4a）[1]、熱力学的な安定性は γ （安定） $<$ $\alpha <$ β （不安定）の順に低くなる[8-13]。 α 形は過飽和溶液の溶媒蒸発などの従来の結晶化手法で得られる多形で、速度論的に最も早く達成される相である[14]。熱力学的に最も不安定な相である β 形は、水とエタノールの混合溶媒から析出することが知られており、空気中または液中で素早く α 形に変わることが知られている[15, 16]。この振る舞いは、 α 及び β 形の結晶構造が互いによく似ている事実と一致しており、 β 形は α 形の不安定状態とみなされている。 γ 形結晶は、高圧、塩添加、そして酸、アルカリ条件にて析出することが報告されている[12, 14, 17-20]。ここでは、本研究にて作製に成功した α と γ 形の速度

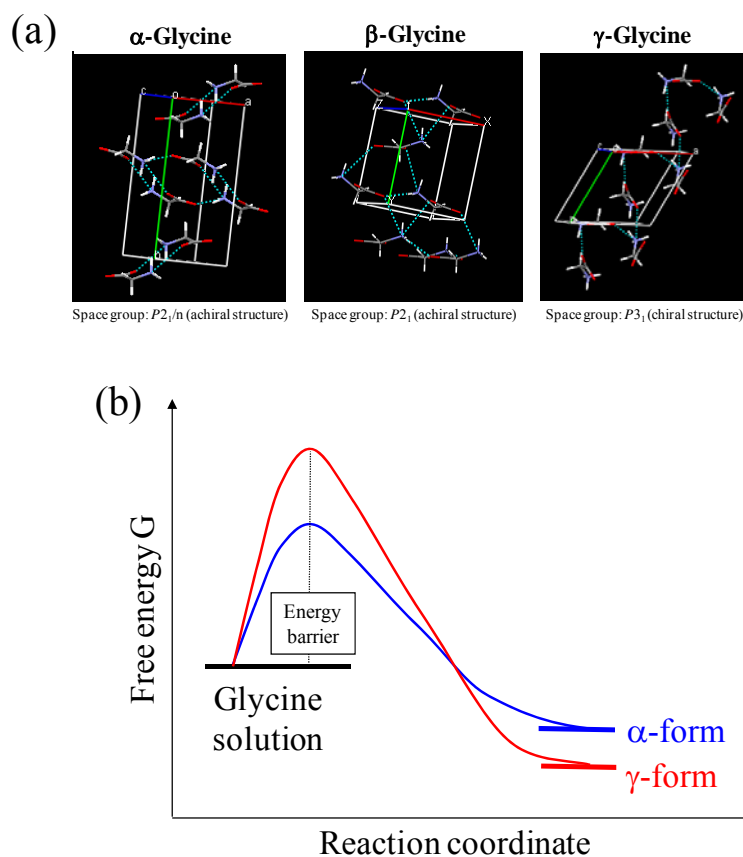
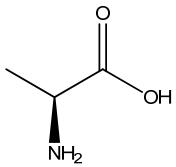
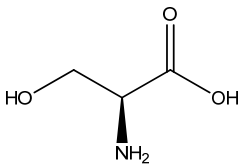
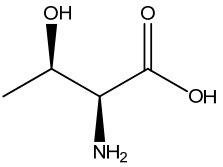


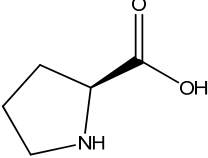
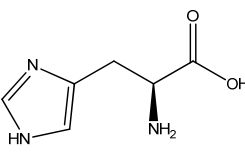
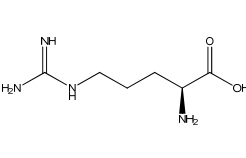
Figure 2.4 (a) Three types of crystal structure of glycine. (b) Energy diagram for crystallization of α - and γ - forms.

2. 試料調製及び実験装置

論、熱力学的安定性に関して議論する。これらの溶液濃度に対する自由エネルギーダイアグラムは図 2.4b のようになる。図のように、 γ 形結晶は熱力学的に最安定であるが、臨界核形成のためのエネルギー障壁は α 形に比べて高くなるため、速度論的には α 形が最も早く達成される。一般的な自然蒸発法による結晶化では α 相のみが生成することから、常温常圧条件下におけるグリシン結晶化は、速度論的支配により進行すると言える。実際、蒸発速度を制御し非常にゆっくりと溶液濃度を上昇させると、系全体が熱力学的に安定な状態へ導かれ、 γ 相を作製することが可能である [21]。ちなみに、本研究における単結晶 X 線結晶構造解析の結果から、結晶密度 (kg/m^3) は α 形 ; 1.611、 γ 形 ; 1.603 であることが明らかになっている。

本研究で用いたグリシン以外の試料の構造と濃度を図 2.5 に示す。 α -アミノ酸である、L-アラニン、L-セリン、L-トレオニン、L-プロリン、L-ヒスチ

Name	L-alanine	L-serine	L-threonine
Structure			
Concentration	12.2 wt%	27.5 wt%	7.5 wt%

Name	L-proline	L-histidine	L-arginine
Structure			
Concentration	23.1 wt%	27.7 wt%	12.9 wt%

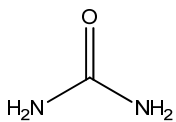
Name	Urea	Potassium chloride
Structure		K-Cl
Concentration	23.1 wt%	25.4 wt%

Figure 2.5 Chemical structures of amino acids, urea and potassium chloride used in this experiment.

2. 試料調製及び実験装置

ジン、L-アルギニンに加え、尿素、塩化カリウムをサンプルとして使用し、液滴形成の実験を行った。溶媒はグリシンの場合と同様に重水を用いた。尿素以外は、グリシンと同じ手順で溶液を作製した。尿素は、高温で加熱すると分解することが分かっているため、比較的低温度である 40℃で加熱攪拌した後、徐々に室温まで温度を下げて溶液を作製した。これらの重水溶液を用いて、図 2.3a の手順で液膜を作製し捕捉用レーザーを照射した。濃度は、L-プロリン、尿素以外はほぼ飽和濃度である。

2.2 実験及び光学装置

本研究で用いた実験装置について説明する。図 2.6 に実験装置の構成を示す。光トラッピングのためのレーザー光源として、波長 1064 nm の近赤外 (NIR) 連続発振 (CW) $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ レーザー (Spectra Physics, J20-BL-106C) を使用した。レーザー強度は、 $\lambda/2$ 板 (HWP) と偏光ビームスプリッター (PBS) の組み合わせにより調整した。この捕捉用レーザーを倒立顕微鏡 (Olympus, IX71) に導入し、60 倍の対物レンズ (Olympus, UPlanFLN, N.A. = 0.9) を用いてサンプルの固液界面または気液界面に集光した。捕捉用レーザーを照射

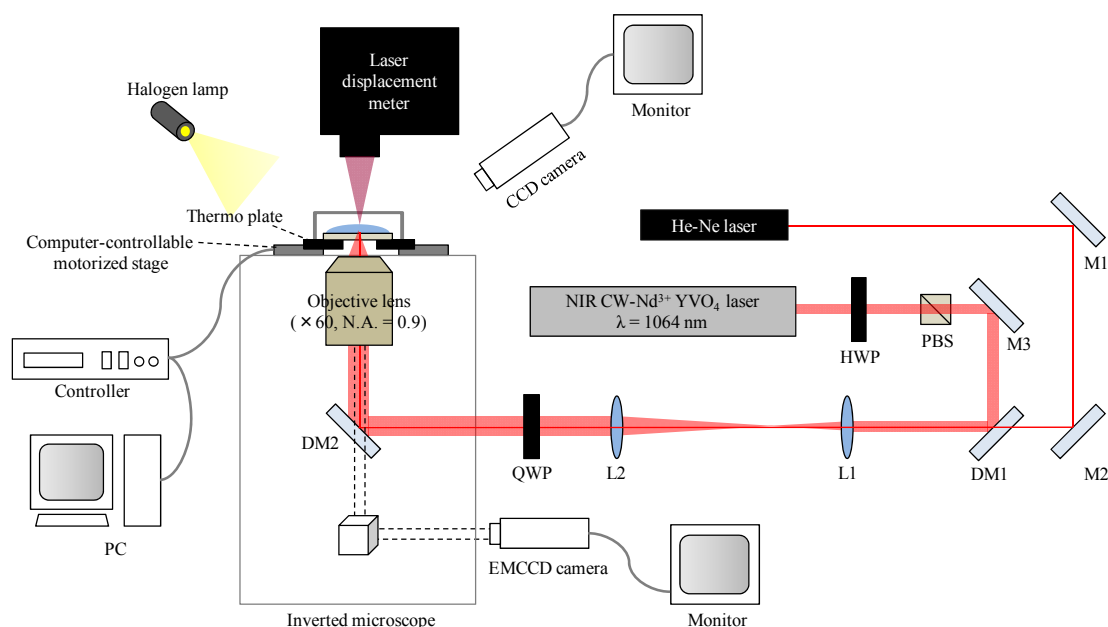


Figure 2.6 Schematic diagram of the experimental setup. DM; dichroic mirror, HWP; half-wave plate, QWP; quarter-wave plate, PBS; polarized beam splitter, M; mirror, L; lens.

する前に、同軸で顕微鏡に導入した He-Ne レーザー (Coherent, 6069DU) の後方散乱光を観察することにより、集光位置を調整した。集光点付近の様子は EMCCD カメラ (Fluvel, ADT-40C) によって観察した。必要に応じて、 $\lambda/4$ 板 (QWP) を用いて捕捉用レーザーの偏光を直線偏光または円偏光に切り替えた。顕微鏡のステージには、コンピューター制御の自動ステージ (Sigma Koki, SC-101G) を用いた。レーザーの光軸に対して垂直な面内方向において、ステージの構造上移動可能な距離 ± 5.5 mm の範囲内で、設定可能な速度で動かすことができる。

サンプルの挙動は、次の二つの手法を用いて観察した。顕微鏡のステージの斜め上方よりハロゲンランプでサンプルを照らし、ズームレンズを組み合わせた CCD カメラ (Fluvel, HCC-600) により、液膜の挙動を直接観察した。照明光によるサンプルの温度上昇を抑制するために、ハロゲンランプの波長 900 nm 以上の光をフィルターでカットして照明光とした。図 2.7a に顕微鏡ステージ上の直接観察領域を示す。図 2.7b に実際に CCD カメラを通して観察した像を示している。黒いディスク状の物体は、対物レンズの上部に相当する。実際の測定では、対物レンズの上にカバーガラス、溶液、シャーレが存在しているが、何れも透明であるためそれらを通して対物レンズの上部のみが観察される。

直接観察と同時に、共焦点レーザー変位計 (Keyence, LT-9030M) を用いて、捕捉用レーザーの光軸における液面高さまたは液面の 2 次元プロファイルを測定した。レーザー変位計は、非接触かつ高感度に物体の変位を測定できるため、流体の観測などにおいて良く使用されている [22-27]。レーザー変位計

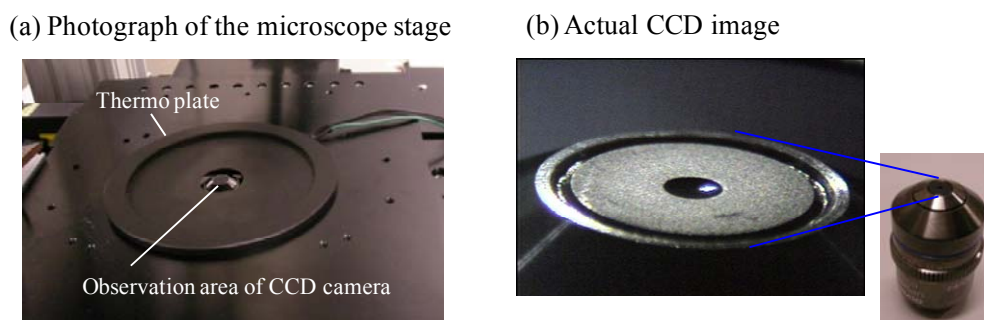


Figure 2.7 (a) A photograph of the microscope stage. Observation area of CCD camera is indicated. (b) Actual CCD image. A dark disk corresponds to the top of an objective lens.

の概略を図 2.8a に示す。プローブ光として波長 670 nm の半導体レーザーが用いられ、対物レンズによりサンプル表面にスポット径約 $7\ \mu\text{m}$ で集光される。対物レンズは音叉により上下に動き、それに伴い集光点も約 1.5 kHz で上下に振動する。対象物体の表面からの反射光は、共焦点光学系を用いて観測されるため、集光点が物体表面に一致した時のみ強い信号が検出される。光検出器と同期した位置センサーがその時の対物レンズの位置を検出し、 $\pm 1\ \text{mm}$ の範囲で対象物表面の変位が測定される。装置の仕様では分解能は $0.1\ \mu\text{m}$ である。測定値はデータロガー (Keyence, NR-500) を経由して、コンピュータで処理される。捕捉用レーザーの集光軸においてのみ液面高さ測定を行う場合は、サンプリングレートを 20 または 100 Hz に設定しデータを取得し

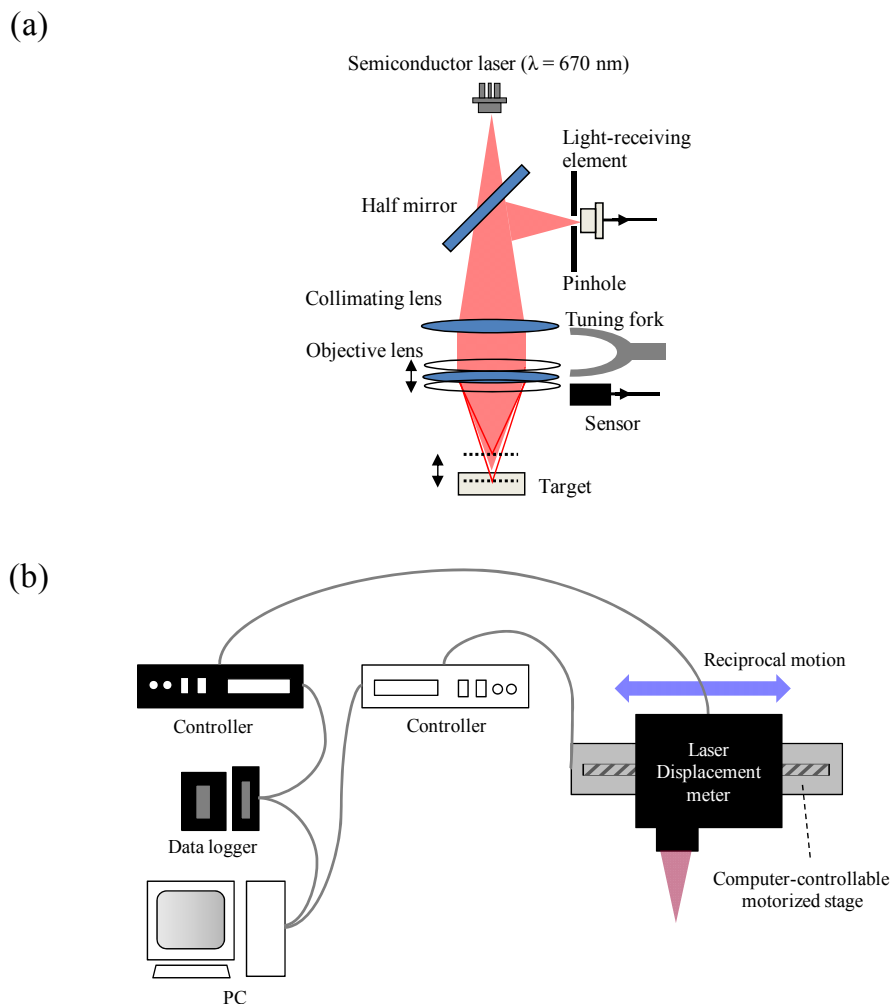


Figure 2.8 Schematic illustrations of (a) a laser confocal displacement meter and (b) a system for measurement of surface height and profile.

た。液面プロファイルを測定する場合は、サンプリングレートを 100 Hz に設定した。図 2.8b に示すように変位計を自動ステージ (Sigma Koki, SGSP20-20) に固定し、ステージを 4.75 mm/秒で幅 9.5 mm を等速で左右に動かすことにより、6 秒ごとにプロファイルを測定した。

分光測定に用いた光学系を図 2.9 に示す。後方散乱測定には、光源として波長 632 nm の He-Ne レーザー (Coherent, 6069DU) を用い、検出系にはポリクロメーター (Oriel, MS127i) と CCD 検出器 (Andor, DU420-0E) を用いた。ポリクロメーターには 1200 line/mm の回折格子を設置し、 -20°C まで冷却した CCD 検出器により、後方散乱光を検出した。ラマン散乱測定には、光源として波長 532 nm のグリーンレーザー (Spectra-Physics, Excelsior 532) を用いた。検出系には、レンズとピンホール ($\phi=100\ \mu\text{m}$) を組み合わせた共焦点光学系を用いた。ロングウェーブパスエッジフィルター (Semrock, LP03-532RE-25) とノッチフィルター (Edmund Optics, TS ルーゲート・ノッチフィルター 1064 nm)、共焦点光学系を通過した散乱光は、2400 line/mm の回折格子により分光され、 -80°C まで冷却した CCD 検出器により検出された。

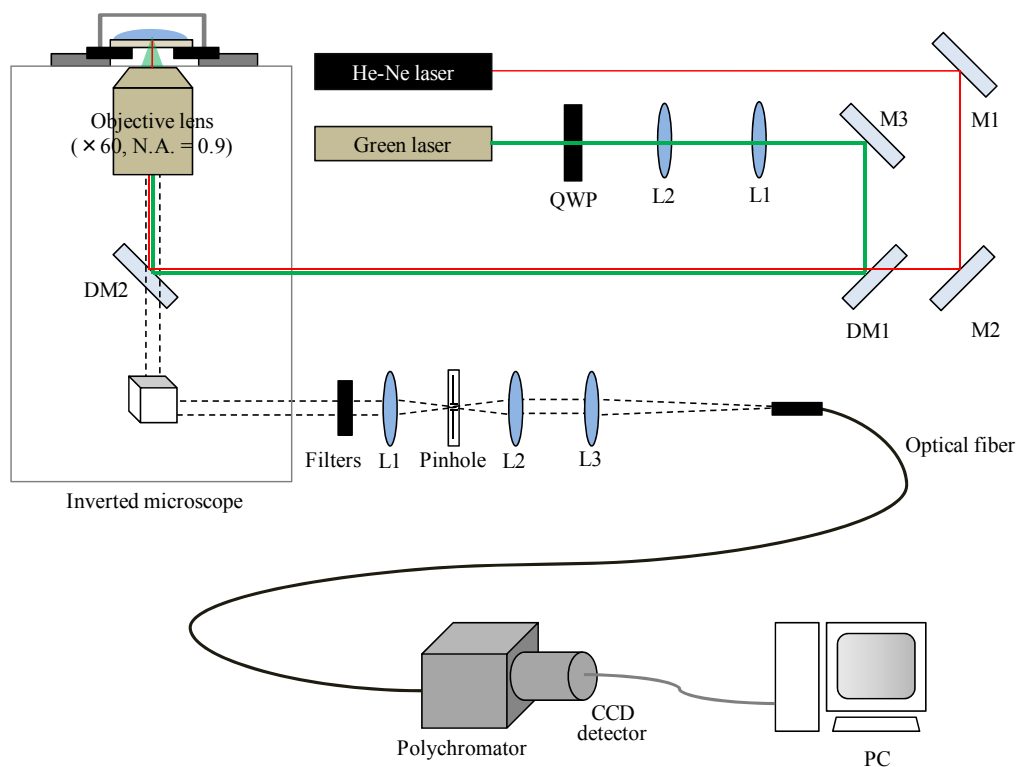


Figure 2.9 Schematic diagram of the optical setup for backscattering measurement and Raman spectroscopic analysis.

2.3 吸収係数の見積

本研究において、捕捉用レーザー照射による温度上昇は、集光点における溶液飽和度の低下を引き起こすため、非常に重要な因子である。集光スポットでの温度上昇を議論するために、波長 1064 nm の重水及びグリシン溶液の吸収係数を次の方法で調べた。

重水またはグリシン重水不飽和溶液を異なる光路長のガラスセルに入れ、分光光度計 (Hitachi, U-4100) を用いて波長 1064 nm の透過光強度を測定した。図 2.10 は重水及びグリシン重水不飽和溶液を透過した後の光強度を、セルの光路長の関数として示している。透過光強度はランベルト-ベール則に従い光路長と共に弱くなった。セルに入射する前の光強度を I_0 、透過光強度を I 、吸収係数を α 、光路長を x とすると、図 2.10 の結果は $I = I_0 e^{-\alpha x}$ でフィッティングすることができる。この測定により、重水の波長 1064 nm での吸収係数 α は 0.650 m^{-1} ($5.14 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と見積られた。同様の手法を用いて見積った軽水の吸収係数は 14.2 m^{-1} ($1.11 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) であり、重水と比べて 20 倍程度大きい。これは、OH の伸縮振動の 3 倍音に起因している。それぞれの溶液に波長 1064 nm のレーザー光を集光したときの集光点での温度上昇 ($\Delta T / \Delta P$ [K/W]) は、Ito 等によって実験的に確かめられており、重水 ; 2.6、軽水 ; 22-24 と報告されている [28]。溶媒による光吸収とそれに伴う温度上昇を抑えるために、本研究では溶媒として重水を用いた。

同様の解析より、グリシン重水不飽和溶液の吸収係数は 1.87 m^{-1} と見積られた。グリシン不飽和溶液のグリシン及び重水のモル濃度はそれぞれ 2.0 M、50.0 M である。溶液を 1 cm セルに入れた場合、グリシンと重水のモル吸収係数 ϵ_{gly} と $5.14 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ を用いると、次のランバートベールが成り立つ。

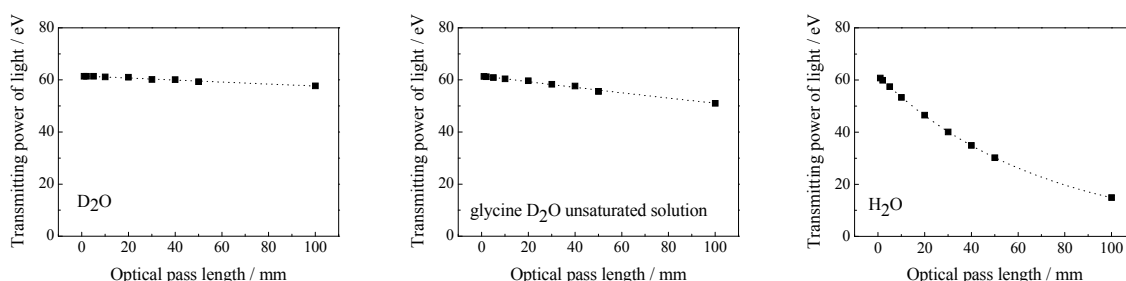


Figure 2.10 Transmitting power of NIR light passing through solvents and glycine solution as a function of path length.

$$e^{-1.87 \times 0.01} = 10^{-\epsilon_{glc} \times 2 \times 1.0} \times 10^{-5.14 \times 10^{-5} \times 50 \times 1.0} \quad (2-1)$$

左辺は溶液全体の吸収係数から見積られる入射光強度に対する出射光強度比となる。右辺第一項はグリシン分子、第二項は重水分子のモル吸光係数から見積られる入射光強度に対する出射光強度比である。2.1 節で述べたように溶媒の重水素原子の一部は水素化されているが、ここでは簡略化のために純粋な重水として計算を行った。この式より ϵ_{gly} は $2.78 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と見積られた。グリシンのモル吸光係数は重水よりも遥かに大きく軽水と同程度である。これらの結果は、本実験において光捕捉によりグリシン濃度が高くなると、トラッピング光が吸収されやすくなり、温度上昇が促進されることを示している。

参考文献

- [1] 有機化合物結晶作製ハンドブック (丸善株式会社, 2008) P. 171
- [2] Y. C. Chang, A. S. Myerson: *AIChE J.* **1986**, *32*, 1567.
- [3] Y. C. Chang, A. S. Myerson: *AIChE J.* **1987**, *33*, 697.
- [4] A. S. Myerson, P. Y. Lo: *J. Cryst. Growth* **1990**, *99*, 1048.
- [5] R. M. Ginde, A. S. Myerson: *J. Cryst. Growth* **1992**, *116*, 41.
- [6] H. S. Na, S. Arnold, A. S. Myerson: *J. Cryst. Growth* **1994**, *139*, 104.
- [7] S. Chattopadhyay, D. Erdemir, J. M. B. Evans, J. Ilavsky, H. Amenitsch, C. U. Segre, A. S. Myerson: *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 523.
- [8] K. Srinivasan: *J. Cryst. Growth* **2008**, *311*, 156.
- [9] E. V. Boldyreva, V. A. Drebuschak, T. N. Drebuschak, I. E. Paukov, Y. A. Kovalevskaya, E. S. Shutova: *J. Therm. Anal. Cal.* **2003**, *73*, 409.
- [10] E. V. Boldyreva, V. A. Drebuschak, T. N. Drebuschak, I. E. Paukov, Y. A. Kovalevskaya, E. S. Shutova: *J. Therm. Anal. Cal.* **2003**, *73*, 419.
- [11] G. L. Perlovich, L. K. Hansen, A. Bauer-Brandl: *J. Therm. Anal. Cal.* **2001**, *66*, 699.
- [12] Y. Iitaka: *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 1.
- [13] G. Albrecht, R. B. Corey: *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1087.
- [14] K. Srinivasan: *J. Cryst. Growth* **2008**, *311*, 156.
- [15] I. Weissbuch, V. Y. Torbeev, L. Leiserowitz, M. Lahav: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3226.
- [16] E. S. Ferrari, R. J. Davey, W. I. Cross, A. L. Gillon, C. S. Towler: *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 53.
- [17] X. Yang, J. Lu, X. J. Wang, C. B. Ching: *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 604.
- [18] T. Balakrishnan, R. R. Babu, K. Ramamurthi: *Spectrochim. Acta A* **2008**, *69*, 1114.
- [19] M. N. Bhat, S. M. Dharmaparakash: *J. Cryst. Growth* **2002**, *242*, 245.
- [20] A. Dawson, D. R. Allan, S. A. Belmonte, S. J. Clark, W. I. F. David, P. A. McGregor, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer: *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1415.
- [21] G. He, V. Bhamidi, S. R. Wilson, R. B. H. Tan, P. J. A. Kenis, C. F. Zukoski: *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1746.

- [22] T. Takamasa, T. Hazuku: *Int. J. Heat Mass Transfer* **2000**, *43*, 2807.
- [23] T. Takamasa, K. Kobayashi: *Int. J. Multiphase Flow* **2000**, *26*, 1493.
- [24] T. Hazuku, T. Takamasa, K. Okamoto: *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2003**, *27*, 677.
- [25] T. Hazuku, N. Fukamachi, T. Takamasa, T. Hibiki, M. Ishii: *Exp. Fluids* **2005**, *38*, 780.
- [26] Y. Han, N. Shikazono: *Int. J. Heat Fluid Flow* **2009**, *30*, 842.
- [27] Y. Han, N. Shikazono: *Int. J. Multiphase Flow* **2009**, *35*, 896.
- [28] S. Ito, T. Sugiyama, N. Toitani, G. Katayama, H. Miyasaka: *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2365.

第 3 章

集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

3.1 緒言

本論文の目的は、集光レーザービームの光圧を用いて有機低分子や無機イオンの液状クラスターを捕捉し、光圧特有の集合体を作製することである。第 1 章で述べた通り、光圧に基づく光トラッピングまたは光ピンセットは、ナノからマイクロメートルサイズの物体を捕捉し、操作する技術として広く認識されており、特に生命科学や生物医学の分野での応用が進んでいる。Ashkin らは、強度 1.5 W の連続発振レーザー（波長 514.5 nm）を用いて、水中で孤立した単一シリカ粒子を捕捉する場合、捕捉できる最小サイズは 20 nm であると理論的に見積っている [1]。そのため、光トラッピングの分子系への応用は高分子を対象として始まった。実際、高分子の光捕捉により集光スポットと同程度の大きさの集合体が形成されることが報告されている [2, 3]。これまでの研究において、光捕捉による集合体形成に成功した最小サイズは、回転半径が 5.5 nm の高分子ミセルである。強度 700 mW の捕捉用レーザーを集光すると、これらのミセルが集まり集光スポットと同じ大きさの 1 μm 程度のマイクロ粒子が形成されることが報告されている [4]。しかしながら、本研究において対象としているアミノ酸やイオンを、孤立した状態で室温の溶液中で安定に捕捉することは理論的にも困難である。溶液中に孤立した単一低分子は、集光スポットにおいてわずかに拡散が抑制される程度であり、Osborne らは、この拡散の抑制を『Biased Diffusion』と呼んでいる [5, 6]。一方、それらが互いに会合しクラスターを形成する場合は、対象物体の見かけ上の体積が大きくなり、その結果捕捉力が増大すると考えられる。実際、Sugiyama 等は 2007 年に、グリシン重水過飽和溶液の気液界面に集光レーザービームの光圧を作用させることにより、結晶化を誘起することに成功して

いる[7]。この結晶化は、過飽和溶液中に存在する液状クラスターを捕捉し、気液界面での二次元的な分子配列が結晶核形成のトリガーとなり達成されたと考察している。

本章では、グリシン過飽和重水溶液の液膜の固液界面に集光レーザービームの光圧を作用させると、結晶とは異なるミリメートルサイズの単一高濃度液滴が形成する新現象について記述する。その液滴形成過程を、液面プロファイル変化及び直接観察により明らかにし、形成メカニズムを光圧によるクラスターの光捕捉と対流による物質輸送の観点から考察する。

3.2 グリシン単一液滴の形成と観察

本節では、グリシン重水過飽和溶液に直線偏光の捕捉用レーザーを 1.1 W で照射することにより誘起される、ミリメートルサイズの単一液滴の形成について述べる。溶液 40 μl を親水化処理したカバーガラスに滴下して液膜を作製し、固液界面にレーザー光を 300 秒間集光した。レーザー照射は、集光点がカバーガラスの中心と一致するように行った。図 3.1 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 (図 3.1a)。一方、300 秒間のレーザー照射後には、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 (図 3.1b)。

液滴形成過程を観察するために、捕捉用レーザーの光軸の液面高さ測定と CCD カメラによる直接観察を同時に行った。変位計のサンプリングレートは 20 Hz に設定した。レーザー照射中の液面高さ変化と CCD 像を図 3.2 に示す。



Figure 3.1 Photographs of a sample (a) before and (b) after laser irradiation for 300 sec. The top of an objective lens is clearly identified through the solution and the cover glass in (a), while dense liquid droplet is observed in the center of the glass in (b).

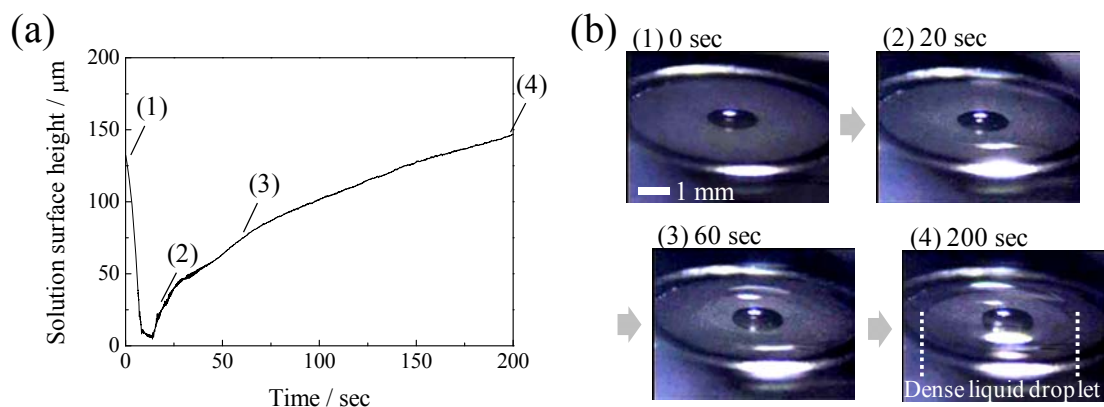


Figure 3.2 (a) Temporal change of the surface height of glycine supersaturated solution upon focusing the laser beam at a glass/solution interface. (b) CCD images around a focal spot simultaneously measured with (a). (1)-(4) in (b) correspond to (1)-(4) in (a).

レーザー照射前の液面高さは $130 \mu\text{m}$ であり (図 3.2a (1))、これは初期の液膜厚さに対応する。CCD 像においては、溶液とカバーガラスを通して対物レンズの上部のみが観察された (図 3.2b (1))。レーザー照射開始直後、液面は単調に低下し $5 \mu\text{m}$ 程度になった。この時、CCD カメラでは顕著な変化は観察されなかった。このようなレーザー照射による液面変形はよく知られており [8-13]、実際、本実験においてサンプルとして重水の液膜を用いた場合にも液面低下は観察された。重水の液膜変形については本節の後半で詳細に議論する。続けてレーザーを照射すると、液面低下が止まり、同時に液面上昇が観察された (図 3.2a (2))。このとき、CCD 像には顕著な変化は観察されなかった (図 3.2b (2))。その後、液面が継続的に上昇し続けるとともに、集光点付近に円状の小さな液滴が観察され始めた (図 3.2a, b (3))。その液滴はレーザー照射と共に成長し続け、200 秒後には直径 $5 \mu\text{m}$ 、高さ $145 \mu\text{m}$ に達した (図 3.2a, b (4))。

この液滴形成過程をさらに詳細に調べるために、レーザー照射中の液面プロファイル測定を行った。変位計のサンプリングレートを 100 Hz に設定し、 9.5 mm 幅で往復等速運動 (速度 4.75 mm/秒) をさせ、6 秒毎に液面プロファイルを測定した。図 3.3 にレーザー照射中のプロファイル変化と、同時に測定した CCD 像を示す。図 3.3a (1) に示すように、レーザー照射前の初期の液膜厚さは $135 \mu\text{m}$ であり、測定範囲の 9.5 mm 幅において液面はほぼ平坦であっ

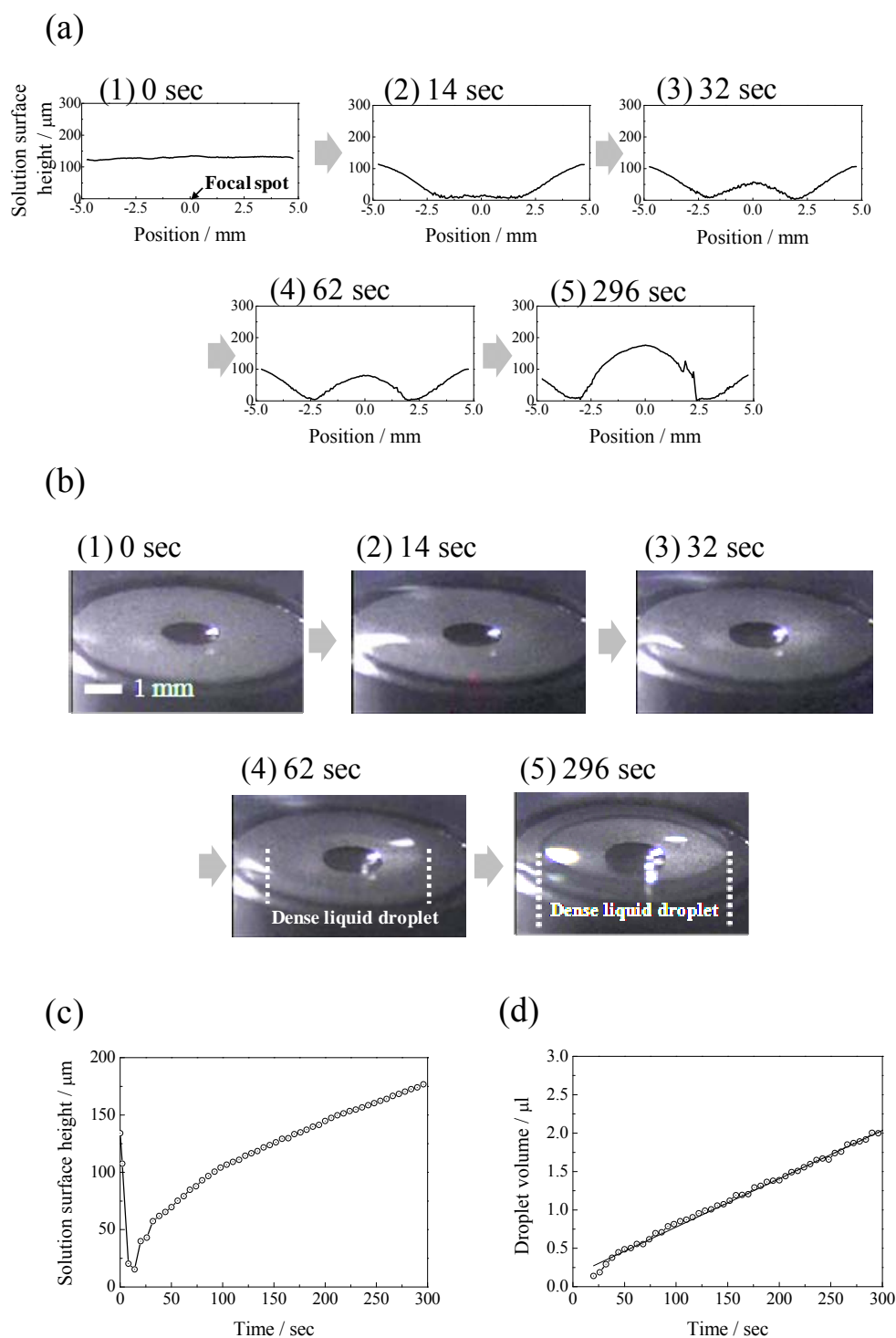


Figure 3.3 (a) Temporal change of the surface profile of glycine supersaturated solution during laser irradiation. Sharp peaks at 1.8 and 2.2 mm in (5) correspond to measurement errors. (b) CCD images around a focal spot simultaneously measured with (a). (1)-(5) in (b) correspond to (1)-(5) in (a). Temporal change of (c) the surface height at the focal axis and (d) droplet volume estimated from (a).

た。レーザーを照射すると同時に、上述のとおり液面は凹み始めた。14 秒後には、集光軸を中心とした直径 4 mm の領域で、高さ 15 μm の液膜が形成された (図 3.3a (2))。しかしながら、図 3.2a のように変位計を固定して液面高さ測定を行った場合は、液面は数 μm まで低下した。プロファイル測定の場合も同様に、6 秒の測定間隔の間に液面は数 μm 程度にまで低下していると考えられる。実際、プロファイル測定で観測される最小液面高さは測定毎に異なった。さらにレーザー光を照射すると、集光軸を中心とした直径約 4 mm の領域で凸面状の液滴が形成した (図 3.3a (3))。その後、凸面状の液滴はレーザー照射と共に成長し続け、300 秒後には直径約 5 mm、高さ約 175 μm になった (図 3.3a (4), (5))。得られたプロファイルを通して、凸面状の液滴の周りには、厚さ数 μm 、幅 1 mm 程度の非常に薄い液膜が存在していることを見出した。このように、液滴はその薄い液膜によって、周辺の溶液と隔てられていることが明らかとなった。図 3.3a (5) のプロファイルにおいて観察された鋭いピークは、測定エラーだと考えられる。変位計は原理上、勾配の大きな界面からの反射光強度は弱くなり、それらの場所の変位を正確に測定することは難しい。図 3.3a に対応する CCD 像を図 3.3b に示す。図 3.3b (1)-(3) に示すように、レーザー照射 30 秒後までは特に顕著な変化は現れず、対物レンズの上部のみが観察された。しかしながら図 3.3b (4) に示すように、60 秒後から集光点周辺に小さな液滴が観察され始めた。液滴は次第に大きくなり、300 秒後には目視でもはっきりと観察することができた (図 3.3b (5))。図 3.3c に、各プロファイルにおける $x = 0$ の値を抜き出して作成した、集光軸における液面高さ変化を示す。図から明らかなように、図 3.2a のデータが良く再現されている。凸面状の高濃度液滴は放物線関数 $y = ax^2 + b$ を用いてフィッティングすることが可能である。この関数と x 軸で囲まれた部分を、 y 軸を中心として回転させた立体の体積 $-(b^2\pi/2a)$ が、液滴の体積に対応する。図 3.3d に、各プロファイルから見積った液滴体積の時間変化を示す。液滴は、照射時間と共に線形に成長していくことが明らかになった。図 3.3d のグラフの傾きを液滴成長速度と定義すると、図 3.3a での液滴成長速度は 0.0063 $\mu\text{l}/\text{sec}$ と見積られた。また、300 秒のレーザー照射で形成される液滴体積は 2.0 μl と計算された。同様の実験を 4 回行った平均の液滴体積は 2.2 μl であった。この平均値を用いて、次節で液滴内のグリシン濃度を見積る。

上述の凸面状液滴は、次のような注目すべき特徴を示す。液滴形成後、捕捉用レーザーを切ると、液滴はすぐに消滅せず、数 10 秒から 1 分程度安定に

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

存在することができる。図 3.4 に、300 秒間のレーザー照射により液滴を作製し、その後捕捉用レーザーを遮断した後の液面プロファイルの経時変化を示す。図 3.4 (1)に示すように、レーザーを切った直後は凸面状を維持していた。その後も液滴は凸面形状を保ちつつ、次第に縦に細長くなり（図 3.4 (2), (3)）、液滴形状が細長くなるにつれて、液滴のエッジ付近の勾配が急になり、液面高さが正確に測定できなくなった。さらにその後、液滴周辺の薄い液膜が徐々に上昇する様子が観察され（図 3.4 (4), (5)）、レーザーを切った後約 1 分経過した後、液滴は消滅し CCD カメラにて観察されなくなった。図 3.4 (6)に示すように、液滴が消えた直後は、集光軸周辺になだらかな山状の液面プロファイルが観察されたが、レーザーを切った後約 5 分後には液面は完全に平坦になった。このような液面の復元は、生成した高濃度液体中の分子濃度が高く、強い分子間相互作用による遅い分子拡散に起因していると考えられる。また、この時の液膜厚さはレーザー照射前よりも 0.5%程度薄くなっているだけであり、この結果は、レーザー照射中に溶媒蒸発はほとんど起こっていないことを示している。

もちろん、このような液滴の形成は重水のみサンプルでは起こらない。

図 3.5 に純粋な重水の液膜の固液界面にレーザー光を 1.2 W の強度で集光し

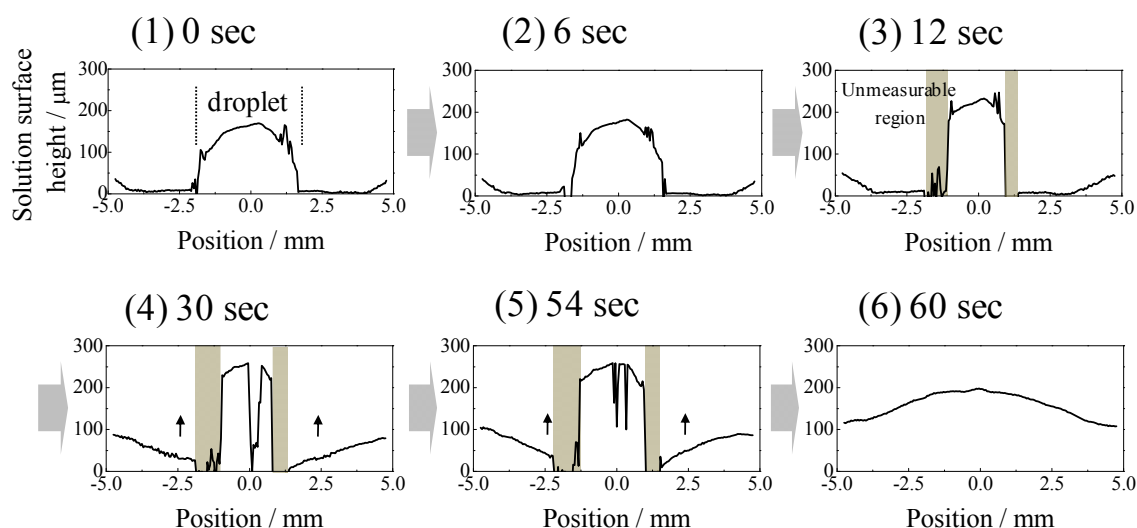


Figure 3.4 Temporal change of the surface profile of glycine supersaturated solution after turning off the trapping laser. Droplet was formed by 300 sec-laser irradiation. Elapsed time after turning off the laser is shown in each profile. Sharp peaks in (1)-(5) correspond to measurement errors.

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

た時の液面プロファイル変化を示す。グリシンの場合と同様に、レーザー照射前の液面は、測定範囲の 9.5 mm 幅においてほぼ平坦であった(図 3.5 (1))。レーザー照射直後に液面は凹み始め、14 秒後には集光軸における液面はガラス表面に達した(図 3.5 (2), (3))。その後、液膜は破れ始め、56 秒後には直径約 6 mm の液膜破れ領域(ドライスポット)が形成した(図 3.5 (4))。このような、レーザー照射による液面変形や破れは、液膜において良く知られており、多くの報告がある[8-13]。例えば、流体力学 I (東京図書)には次のように説明されている。非一様に熱せられた薄い流体の層が固体の水平面上にあり(図 3.6)、流体の温度が平面上の x 座標にのみ依存し、平面に垂直な y 座標によらないと仮定した時、液面の高さ y は次の式で表される[13]。

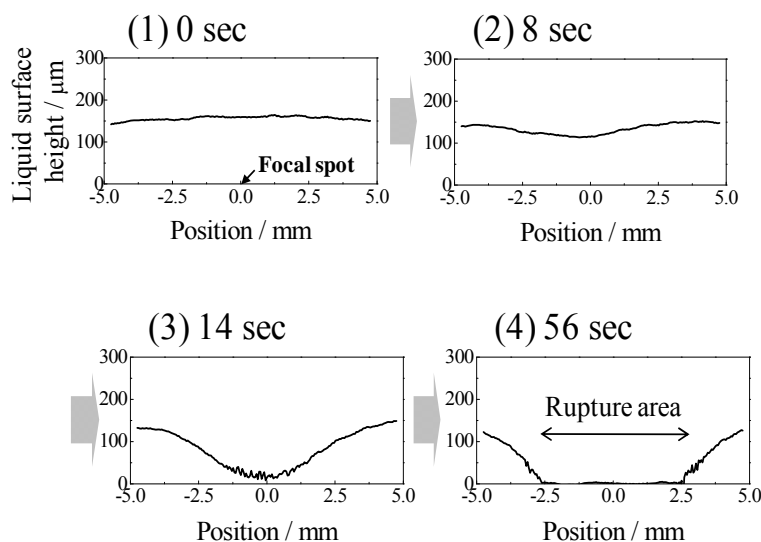


Figure 3.5 Temporal change of the surface profile of neat D₂O liquid film during laser irradiation.

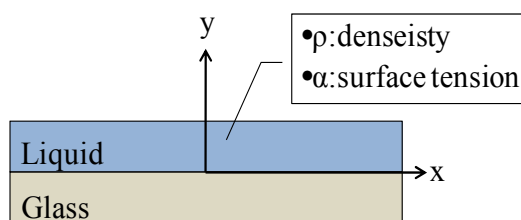


Figure 3.6 Calculation model for surface deformation of a liquid film.

$$y^2 = y_0^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\frac{3}{4}} + \frac{3(\alpha - \alpha_0)}{\rho g} \quad (3-1)$$

y_0 は初期の液面高さ、 ρ_0 は初期密度、 ρ は加熱後の密度、 α_0 は初期表面張力、 α は加熱後の表面張力である。密度変化が小さいとすると、下記のように簡略化できる。

$$y^2 = y_0^2 + \frac{3(\alpha - \alpha_0)}{\rho g} \quad (3-2)$$

この式は、表面張力が初期値よりも低くなると液面が低下することを示している。一般的に、溶液は温度が上がると分子運動が活発になり表面張力は下がる。そのため、グリシン溶液や重水のレーザー照射直後の液面の凹みは、光吸収による局所的な温度上昇によって形成された、不均一な表面張力の分布に起因していると考えられる。実際に、液膜を直接加熱した場合も、同様の液面変形が誘起されることが報告されている[14, 15]。Costaらの解析によると、液面が基板に到達するために必要な温度上昇は、表面張力の温度変化 $c = \Delta\alpha/\Delta T$ を用いて下記の式で表される[8]。

$$T_\alpha = - \left[\frac{\rho g y_0^2}{3c} \right] \quad (3-3)$$

厚さ $y_0 = 150 \mu\text{m}$ の重水の液膜を考える。密度は $\rho = 1.1 \text{ g/cm}^3$ 、表面張力変化は水と同程度とすると $c = -0.15 \times 10^{-3} \text{ N/m} \cdot ^\circ\text{C}$ 、重力加速度は $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ となる。3-3 式から、液面が基板に達し破れ始めるために必要な温度は 0.54°C と見積られる。重水に波長 1064 nm のレーザー光を 1.2 W の強度で集光した時、集光点では約 3.0°C の温度上昇が引き起こされる[16]。この温度上昇は、表面温度を 0.54°C 上昇させ液膜の破れを誘起するのに十分であると考えられる。

3.3 グリシン単一液滴の濃度測定

3.2 節に記述したミリメートルサイズのグリシン単一液滴は、溶液中に存在する液状クラスターを、変形した液膜中で光捕捉することによって達成さ

れたと考えられる。波長 1064 nm のレーザー光を、対物レンズ (N. A. =0.90) を用いて集光すると、集光点では約 0.4 GW/cm^2 のレーザー強度であると見積ることができる。この光強度並びに有機分子の一般的な分極率、溶媒の屈折率により見積られる光圧捕捉力は、分子が溶液中で溶媒分子の衝突により有する熱運動 (ブラウン運動) エネルギー kT (k はボルツマン定数、 T は絶対温度) よりも遥かに小さい。よって、孤立したグリシン分子を安定に集光スポットに捕捉することは非常に困難である。液滴はグリシンクラスターの光捕捉によって達成されたため、初期の過飽和溶液より分子濃度が高くなっていると期待される。そこで、次の二つの方法、(1) 後方散乱測定、(2) 吸光度測定により、液滴濃度を定性的及び定量的に調べた。

後方散乱測定は、ナノサイズの物体を対象とした光トラッピングの実験において、集合体の形成過程を評価する手法として広く用いられている [17-19]。散乱測定用のプローブレーザーを溶液中に集光すると、プローブ光の波長よりも十分に小さいナノサイズの対象物体が均一に分散している初期溶液では、集光スポット付近での屈折率分布がないため後方散乱は生じない。一方、捕捉用レーザーにより対象物体が光捕捉され、集光点においてそれらの集合体が形成されると、集合体と周辺溶液との間で屈折率差が生じ、後方散乱が観察される。Hotta らは、高分子や膨潤ミセルの光トラッピングの実験において、捕捉用レーザーと同軸で導入した He-Ne レーザーの後方散乱像を観察することにより、それらの集合体形成過程を調べた [17, 18]。Dunlop 等は、高分子の光トラッピングの実験において、後方散乱光強度の時間変化を観測することにより、それらの集合体形成過程を定量的に解析した [19]。散乱光強度は捕捉用レーザーの照射時間と共に大きくなり、その変化はある時間で飽和した。これは、集光スポット内に対象物体が次々に捕捉され、次第にスポット内の体積を占有していく様子を示している。集光スポット内が完全に占有されると、集合体はそれ以上成長できなくなり、散乱光強度の変化が止まると報告されている。

本研究では Hotta、Dunlop 等の場合とは異なり、捕捉用レーザーと散乱用プローブ光である He-Ne レーザーは固液界面に集光された。界面で発生した散乱光は光ファイバーを通してポリクロメーターに導かれ、CCD 検出器を用いて光強度を測定した。測定した散乱光強度の時間変化を図 3.7a に示す。レーザー照射直後に散乱光強度は大きく変化し、その後の液滴形成過程ではゆるやかに減少した。議論を簡単にするために、異なる屈折率を持つ媒質間で

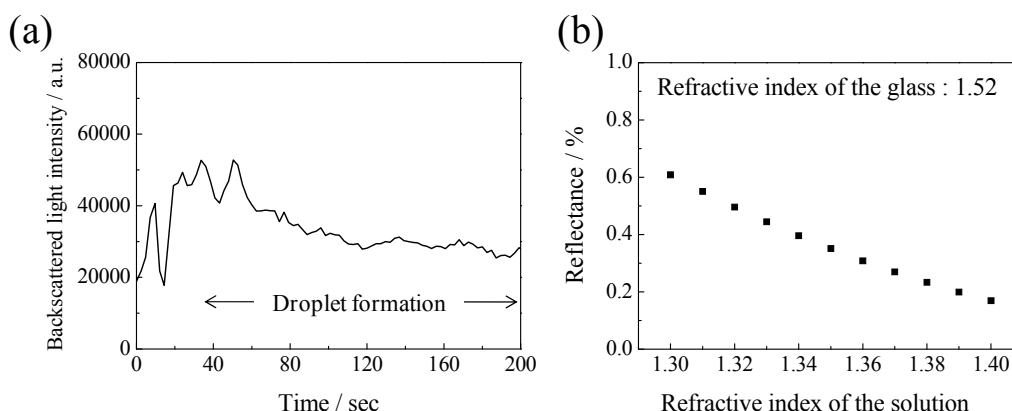


Figure 3.7 (a) Temporal change of the reflected light intensity during droplet formation. (b) Simulation of reflectance generated between the glass and solution.

誘起される正反射として、図 3.7a の結果を解析する。He-Ne レーザーの波長である 632 nm でのカバーガラスの屈折率を n_{glass} 、グリシン重水過飽和溶液の屈折率を n_{solution} とすると、これらの界面で起こる垂直入射での光反射の反射率 R は下記の式で表される。

$$R = \left(\frac{n_{\text{glass}} - n_{\text{solution}}}{n_{\text{glass}} + n_{\text{solution}}} \right)^2 \times 100 \quad (3-4)$$

カバーガラスの屈折率は、波長 546.1 nm において 1.5255 である。一方、Khoshkbarchi らは、約 3.0 M のグリシン水溶液の屈折率（波長 589.3nm）を 1.3657 と報告している [20]。このように、一般的にはカバーガラスの屈折率は溶液の屈折率に比べて高い。特筆すべき点は、 n_{glass} は温度などの影響を受けにくいのに対し、 n_{solution} は温度や濃度により大きく変化することである。Khoshkbarchi らはグリシン水溶液の屈折率は濃度と共に上昇することを報告している [20]。彼らの測定結果をもとにすると、モル濃度に対する屈折率変化は $\Delta n / \Delta M = 0.0113$ となる。一方、溶液の屈折率は温度が上昇すると減少する。これは熱運動により平均分子間距離が長くなり、溶液密度が下がることに起因する。 n_{glass} を 1.52 と固定し、 n_{solution} が 1.30 ~ 1.40 の範囲で変化した時の反射率の変化を図 3.7b に示す。溶液の屈折率が大きくなるにつれて反射率は小さくなる。すなわち、濃度が上昇すれば溶液の屈折率が上がり、ガラ

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

スと溶液との屈折率差が小さくなり反射光強度は弱くなる。一方、温度が上昇すれば溶液の屈折率が下がり、屈折率差が大きくなり反射光強度は大きくなる。したがって、図 3.7a で液滴形成と共に観察された反射光強度の低下は、液滴が初期溶液よりも高濃度であることを示している。

次に、定量的に液滴の濃度を見積るために、図 3.8 に示す実験を行った。3.2 節で述べたように、液滴は捕捉用レーザーを切った後も数 10 秒間安定に存在することができる。この特性により、液滴周辺の溶液を直接ピペットで吸い取り、分析することが可能となる。300 秒のレーザー照射により液滴を作製した後、レーザーを切り、カバーガラスの端の溶液 5 μl をピペットで吸い取った。液滴が消えた後約 1 分間静置し、基板を傾けて液滴と周辺溶液が混ざった溶液 5 μl をピペットで吸い取った。これらの溶液に重水 1.5 ml を加えて希釈し、光路長 1 cm の石英セルに入れ、リファレンスとして重水を用いて吸収スペクトルを測定した。

測定した吸収スペクトルと、それぞれの溶液の 210 nm における吸光度をプロットしたグラフを図 3.9 に示す。図 3.9b は横軸が液滴の周辺溶液の吸光度、縦軸が液滴と周辺溶液の混合溶液の吸光度であり、測定した全 5 サンプルの結果を示している。いずれのサンプルにおいても、液滴と周辺溶液の混合溶液の吸光度は周辺溶液よりも高くなり、5 サンプルの平均では 6% 高かった。

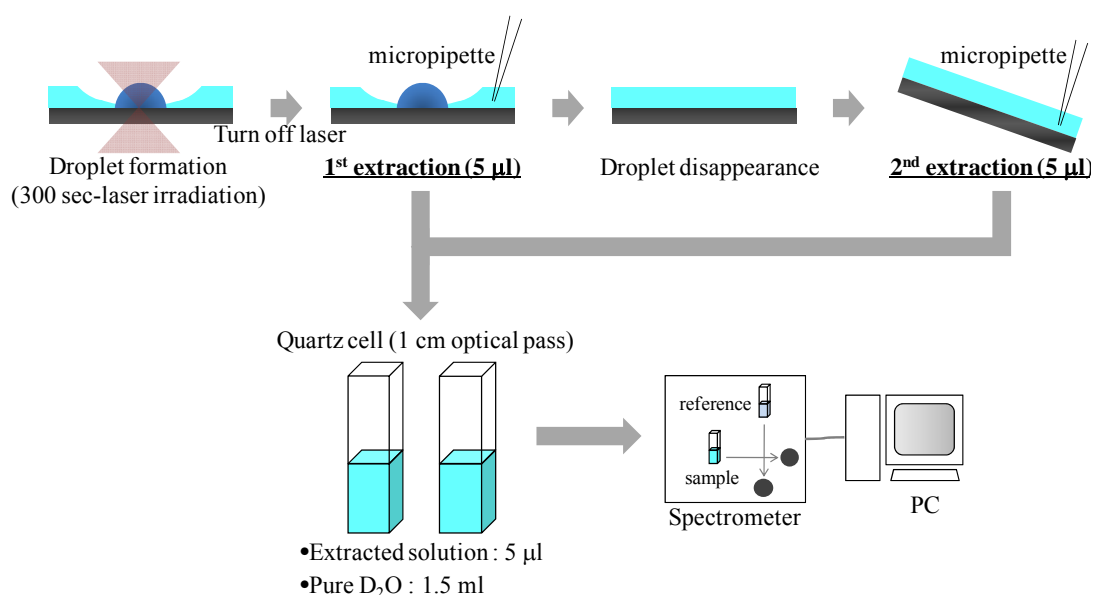


Figure 3.8 Experimental procedures to estimate concentration of the droplet.

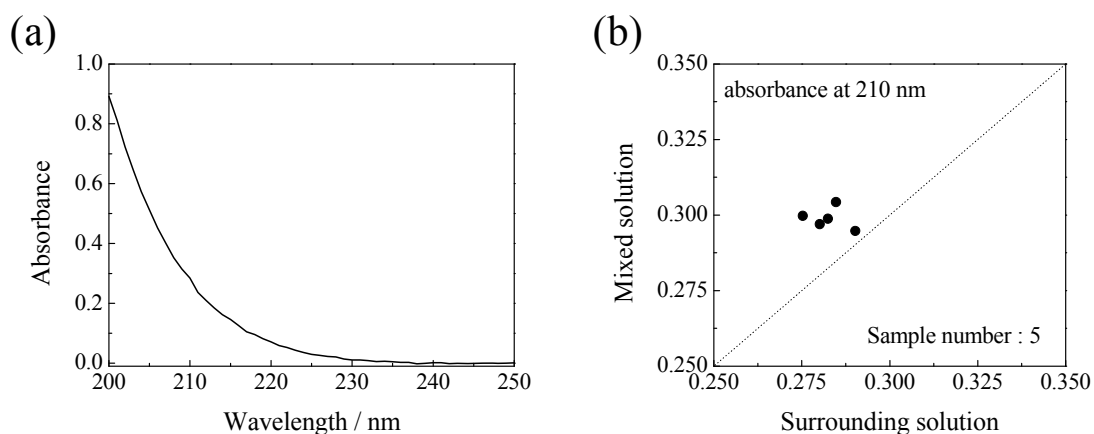


Figure 3.9 (a) Absorption spectra of glycine D₂O solution. (b) Relation of absorbance at 210 nm between the surrounding solution and the mixed solution.

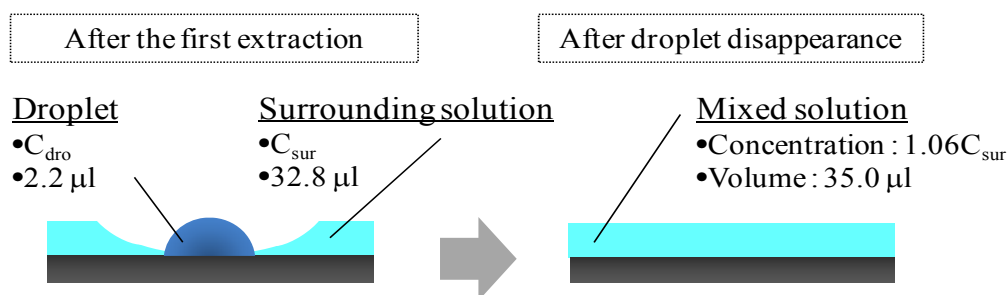


Figure 3.10 (a) Estimated volume and concentration of droplet, mixed and surrounding solutions after the first extraction.

この結果は、液滴は周辺溶液よりも濃度が高いことを示している。3.2 節で述べたように、300 秒のレーザー照射によって形成される液滴の平均体積は $2.2 \mu\text{l}$ である。初期溶液の体積は $40 \mu\text{l}$ であり、上述のようにレーザー照射中の蒸発はほとんど無視できるため、1 回目の抽出が終わった後のそれぞれの溶液の体積は図 3.10 のようになる。ここで、液滴の濃度を C_{dro} 、周辺溶液の濃度を C_{sur} とすると、図 3.9b の吸光度の関係より、液滴と周辺溶液の混合溶液の濃度は $1.06 \times C_{sur}$ と表わされる。周辺溶液の体積は、全体積から液滴体積を引いて計算した。液滴と周辺溶液の混合溶液に含まれるグリシンのモル数は、溶液の体積と濃度をかけた $35 \times 1.06 \times C_{sur}$ で表わされる。これは、液滴に含まれるグリシンと周辺溶液に含まれるグリシンのモル数の和と等しいの

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

で、下記の方程式が成り立つ。左辺が混合溶液、右辺の第一項が液滴、第二項が周辺溶液に含まれるグリシンのモル数である。

$$35 \times 1.06 \times C_{\text{sur}} = 2.2 \times C_{\text{dro}} + 32.8 \times C_{\text{sur}} \quad (3-4)$$

この方程式を解くと、以下のようになる。

$$C_{\text{dro}} \approx 2.0 \times C_{\text{sur}} \quad (3-5)$$

この結果は、液滴は周辺溶液よりも2倍程度濃度が高いことを示している。

次に、初期溶液に対する液滴の濃度を計算するために、レーザー照射前後の状態を考える。レーザー照射前と、300秒のレーザー照射によって液滴が形成した後の体積と濃度は図3.11のようになる。上記と同様に、初期溶液のグリシンのモル数は、液滴に含まれるグリシンと周辺溶液に含まれるグリシンのモル数の和と等しいので、下記の方程式が成り立つ。左辺が初期溶液、右辺の第一項が液滴、第二項が周辺溶液に含まれるグリシンのモル数である。

$$40 \times C_{\text{ini}} = 2.2 \times C_{\text{dro}} + 37.8 \times C_{\text{sur}} \quad (3-6)$$

式3-5の関係を用いてこの方程式を解くと、以下のようになる。

$$C_{\text{dro}} \approx 1.9 \times C_{\text{ini}} \quad (3-7)$$

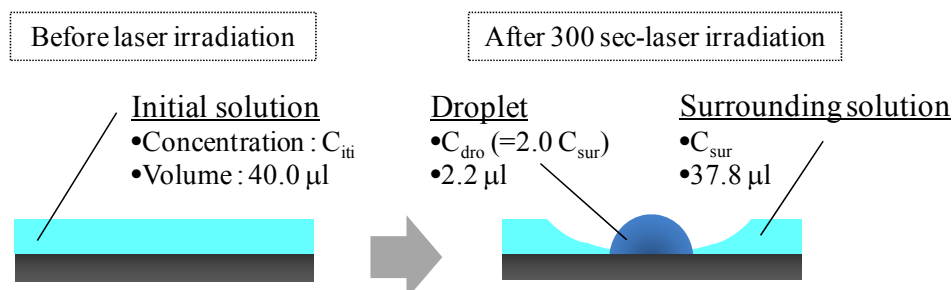


Figure 3.11 (a) Estimated volume and concentration of initial solution, droplet, and surrounding solution after 300-sec laser irradiation.

液滴は初期溶液に比べて約 1.9 倍濃度が高いことが明らかとなった。すなわち、グリシン過飽和溶液に集光レーザービームの光圧を作用させることにより、初期過飽和溶液よりも 1.9 倍程度濃度の高いミリメートルサイズのグリシン単一高濃度液滴に成功した。初期溶液は飽和度 1.36 の過飽和溶液であるため、液滴の飽和度は約 2.7 と見積られる。このような高い飽和度にも関わらず、結晶化が起こらず液相を保つ巨大なグリシン分子集合体の形成は非常に興味深く、本研究が初めての成功例である。

最後に、上記の濃度の見積結果を基にして捕捉対象物の屈折率について議論する。後方散乱測定の実験において紹介した Khoshkbarchi らのグリシン水溶液の屈折率変化のデータを元にする [20]、濃度 3.7 M の初期グリシン過飽和溶液の屈折率は 1.37、濃度 7 M の液滴の屈折率は 1.41 と見積もられる。本研究での液滴形成を単純化して考え、重水中（屈折率 1.33）に分散した微小液滴（屈折率 1.41）を捕捉する事により誘起されたとすると、溶媒と捕捉対象物の屈折率差が 0.08 の条件で、光捕捉による集合体形成を達成したことになる。しかしながら、ここで見積った高濃度液滴の屈折率は最終形成物の値である。実際はこの値よりも屈折率差の小さな物体が光と相互作用することにより光圧ポテンシャルが生じ、非線形的に濃度が上昇しながら、最終形成物である高濃度（高屈折率）な液滴が形成されたと考えている。

3.4 高濃度液滴の形成メカニズム

グリシン高濃度液滴の特徴をまとめると次のようになる。(1) 液滴は凸面状で周辺の溶液と薄い液膜で隔てられている。(2) 液滴サイズは幅 5 mm、高さ 170 μm 程度で、これまで報告されている光トラッピングで形成される分子集合体に比べてはるかに大きい。(3) レーザーを切った後も数 10 秒から 1 分程度安定に高濃度状態を維持する。(4) 集光点を固液界面から気液界面に移動するとすぐに結晶化が誘起される。

まず特徴 (1) の形状について定性的に議論する。液滴の特異な形状は、濃度上昇と温度上昇に起因する表面張力の変化により上手く説明することができる。グリシン水溶液の場合、濃度が上昇すると表面張力は上昇することが報告されており [21, 22]、このことから溶液界面に対して負吸着の特性を示すことがわかる。これは、水溶液中でグリシン分子が水分子とも強い分子間相互作用を有していることに起因している。グリシン水溶液において、濃度

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

に対する表面張力の変化 $\Delta\gamma/\Delta c$ (mN/m)は、飽和濃度以下の溶液を用いた場合+0.9程度と報告されている[21, 22]。ここで、過飽和領域においても同様の变化を示すと仮定すると、2倍の濃度上昇が起こると表面張力は約1.80 mN/m上昇すると見積られる。一方、液体の温度上昇は表面張力の低下を誘起し、液面の低下を引き起こす。本研究で用いた過飽和溶液のグリシン及び重水のモル濃度はそれぞれ3.7 M、45 Mである。2.3節で計算したグリシン及び重水のモル吸光係数を用いると、グリシン過飽和溶液の1064 nmにおける吸収係数は、 2.9 m^{-1} となる。捕捉用レーザーの集光スポットでの1 W当たりの温度上昇 $\Delta T/\Delta P$ は、吸収係数 α を溶媒の熱伝導率 λ を割った α/λ に比例する[16]。グリシン重水溶液の熱伝導率を水と同じと考えると、温度上昇は単純に吸収係数とレーザー光強度に比例する。重水及び水の吸収係数と温度上昇の関係から比例計算を行い、レーザー光強度を考慮すると、1.1 Wの集光レーザービームによって引き起こされるグリシン重水過飽和溶液の温度上昇は7°Cと見積られる。Matubayasiらのデータを基にすると、グリシン水溶液の温度上昇による表面張力の低下は約 $0.15 \text{ mN/m} \cdot ^\circ\text{C}$ となる[23]。上記の温度上昇の見積は集光点での計算であるが、同様の温度上昇が液面で誘起されると考えると、本研究のレーザー照射条件では約1.0 mN/mの表面張力低下が起こることになる。図3.12(1)のように、温度上昇がグリシンの高濃度領域よりも広い領域に形成されると考えると、それぞれの現象に起因した表面張力の分布は

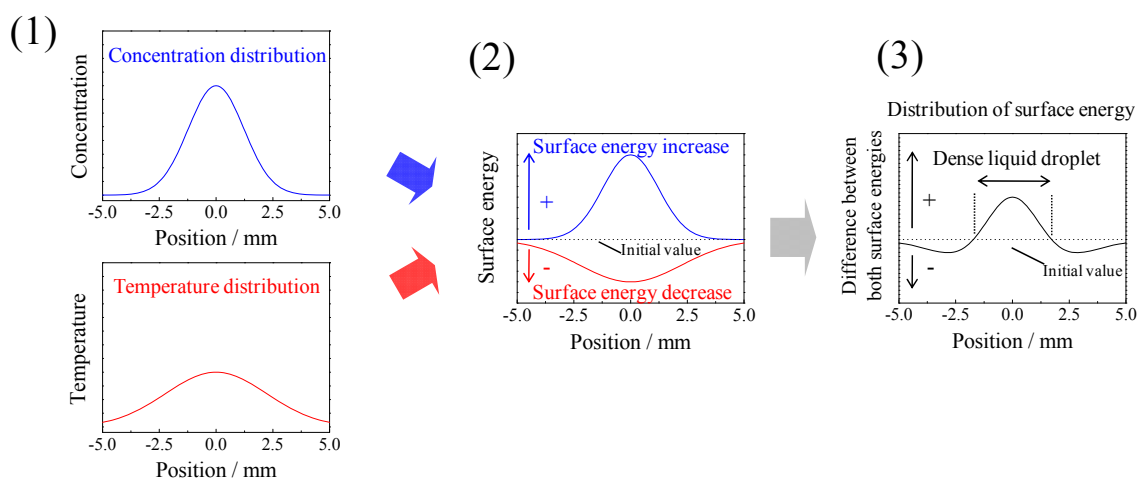


Figure 3.12 A schematic illustration for surface tension distribution due to concentration and temperature. Two effects are illustrated separately in (1) and (2), while total surface energy change is shown in (3).

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

図 3.12 (2) のようになる。これらの足し合わせとして形成される最終的な表面張力の分布は図 3.12 (3) のようになる。集光点周辺には、濃度上昇に起因した表面張力の高い領域が形成され、その周辺には温度上昇に起因した表面張力の低い領域が形成される。表面張力が高い領域は、できるだけ表面積を小さくするために球状になるはずである。これが、液滴が凸面状になり液面を上昇させる駆動力であると考えている。一方、液滴周辺は初期の表面張力よりも低い領域が形成され液面が低下し、液滴と周辺溶液を隔てる。このように液膜の形状は、表面張力の不均一な分布によって上手く説明することができる。

捕捉用レーザーを遮断した後の液滴の形状変化も、図 3.13 のように温度と濃度に起因した表面張力変化の観点から説明することができる。レーザーを遮断した後、表面張力低下の原因となっている温度上昇は、図 3.13(2) のように熱拡散により次第に消えていく。一方、高濃度領域はグリシンクラスター間、そしてクラスターと重水間の強い相互作用により、分子拡散が抑制され、長時間存在すると考えられる。熱拡散により表面張力が回復するにつれて、全体的に表面張力が高くなる。その結果、液滴はさらに球状になろうとし、縁同士を融合しようとする。これが、液滴が細長くなる原因である。

特徴(2)と(3)は液-液相分離の観点から上手く説明することが出来る。液-液相分離は、均一な溶液から二つの異なる成分または濃度の溶液に分離する現象である。例えば、メタノールとヘキサンを加熱して均一系としておき、冷却していくと、34℃付近でメタノール相とヘキサン相に分かれる現象はよ

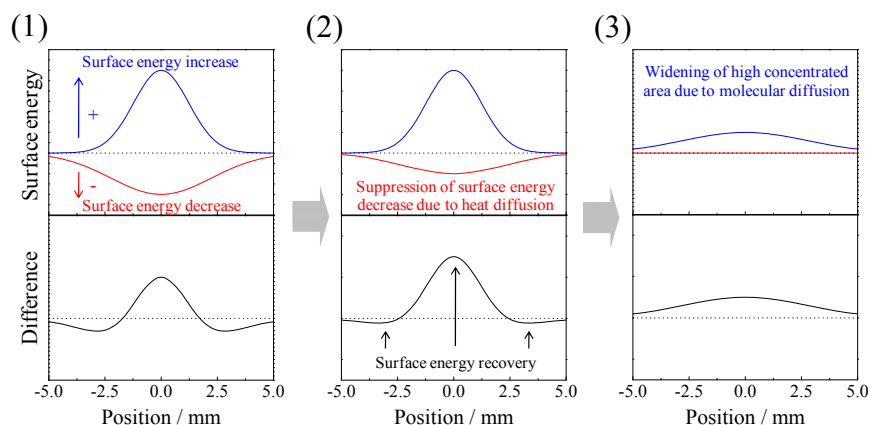


Figure 3.13 A schematic illustration for surface tension change after turning off the laser beam.

く知られている。このように、完全に異なる液体同士に分離する場合の他に、同一系の中で濃度の異なる液体に分離する現象がある。このような相分離は、通常タンパク質や高分子化合物の濃度濃縮過程においてよく観察される。また、このような相分離はバイノーダル及びスピノーダル分解の二つの経路どちらかを経由して生成することが知られている。バイノーダル分解は、相分離状態へ至る過程に有意なエネルギー障壁を有しており、その生成には結晶化プロセスとよく似た核形成及び成長過程を有していることが知られている。そのため、相分離によって形成する液滴は非常に安定に存在することができ、また場合によっては数ミクロンの大きさにまで成長することもあり、その生成は溶液の白濁をもって確認することも可能である。また、それらが集合し完全に二層に分かれる場合もある。一方、スピノーダル相転移は相分離状態へ至る過程に有意なエネルギー障壁はなく、溶液の一定の濃度に達すると同時に生成するが、その状態は非常に不安定であり、素早く等方性溶液の状態に戻るか、より安定な結晶相へ緩和していく。よって、スピノーダル分解を経由した相分離により生成する高濃度領域の大きさは数ナノオーダーであると言われており、その生成の確認は非常に困難である。以上から、本研究における高濃度液滴はバイノーダル分解による相分離を経由して生成したものであると考えられる。このような相分離状態は、一般的に結晶が形成する領域よりも濃度が高い領域で誘起され、図 3.14 のような相図を用いて説明される。これまで主に、球状のナノ粒子をモデルとした理論計算や、タンパク質

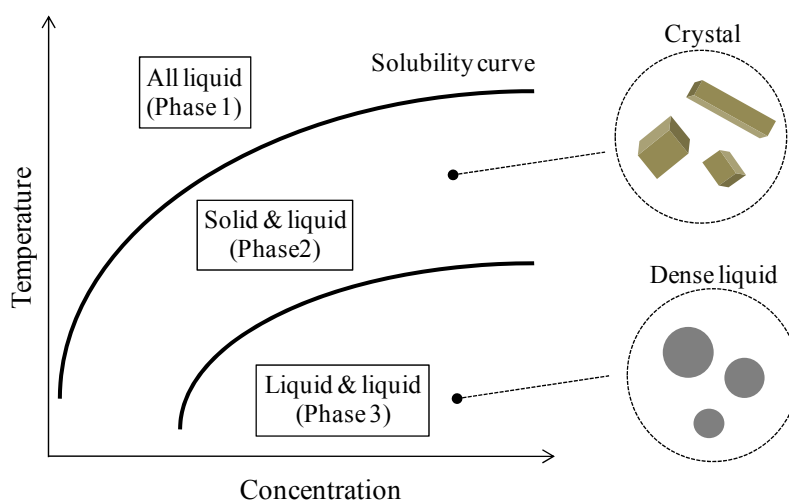


Figure 3.14 Phase diagram for a system of liquid-liquid phase separation.

などを用いた実験によって研究が進んできた[24-26]。これは、分子量の大きい分子は一般的に種々の安定なコンフォメーションを有しているため、急冷すると熱力学的に安定な構造を取る前に分子間相互作用により分子の濃縮が進行し、その結果結晶化が抑制されるためである。しかしながら、低分子溶液においても液-液相分離が誘起されることがいくつか報告されている[27, 28]。相分離は、一般的に急冷などにより溶解度を急激に低下させ、飽和度を急激に上昇させることにより誘起される。Davey らは溶質として methyl (E)-2-[2-(6-trifluoromethylpyridine-2-yl)oxymethyl]-phenyl]-3-methoxyacrylate を、溶媒として水/メタノール混合溶液を用いた場合、温度低下と共に相分離が誘起されることを見出した[27]。溶質分子を多く含む着色した溶液がバイアル瓶の底に沈み、均一な初期溶液は2層に分離する。さらに興味深いことに、相分離により形成した高濃度液体から結晶化を誘起した場合と、均一な溶液から作製した結晶の形状は異なった。この結果は、相分離が結晶化プロセスに大きな影響を与えることを示唆している。Zukoski らは、イブプロフェン、グリシン、クエン酸を用いて、液-液相分離による中間相形成に関する研究を報告している[28]。イブプロフェンの水/エタノール溶液では、液-液相分離が誘起され、二相の境界がはっきりと観測できることを報告している。一方、クエン酸水溶液の場合、高濃度液体は形成されるが、すぐに結晶に変わることを見出した。このような相分離と結晶化との関係は、図 3.15 に示すようなエネルギーダイアグラムを用いて説明できる。液-液相分離で形成される高濃度液滴と固-液相分離で得られる結晶を比較した場合、結晶の方が熱力学的に安定である。高濃度液滴の生成エネルギーを考慮した場合、図 3.15 に示す二つのタイプが知られている。まず、図 3.15 の Type1 に示すような、高濃度液滴の持つ自由エネルギーの総和が初期溶液のそれよりも低くなる場合には、一度高濃度液滴が形成されると、溶液に戻る高い活性化エネルギー、そして結晶に進むための高い活性化エネルギーのために、自発的に成長し長時間存在できると考えられる。この挙動は、核形成と自発的な成長を伴う結晶化プロセスと良く似ている。一方、図 3.15 の Type2 のように、高濃度液滴の持つ自由エネルギーの総和が初期溶液のそれよりも高くなる場合には、容易に初期溶液または結晶に移ることができ、瞬時に熱力学的に安定な結晶相に移動すると考えられる。以上より、Zukoski 等が報告しているイブプロフェン溶液は Type1 に、クエン酸溶液は Type2 に近いダイアグラムになっていると推測される。

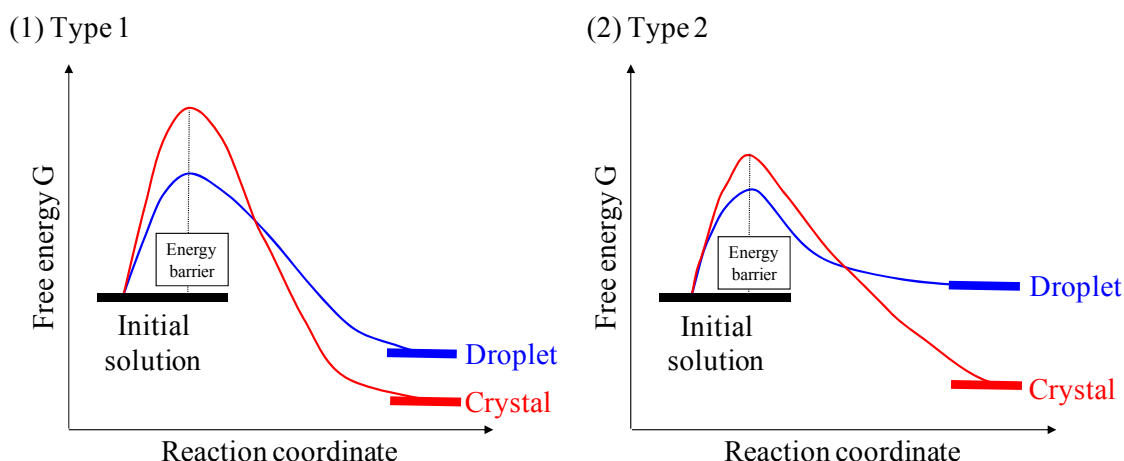


Figure 3.15 Two types of energy diagram for liquid-liquid and solid-liquid phase separation.

グリシン溶液における高濃度液滴の形成は、Type 1 に近いダイアグラムで説明できると考えている。すなわち、グリシン高濃度液滴の生成は速度論的支配により進行し、生成した高濃度液滴から結晶化に緩和する速度は十分遅く、このことが自発的に成長し且つレーザーがなくとも安定に存在する特性を説明している。しかしながら Zukoski 等が行ったグリシン溶液の急冷実験では、速度論的に早く達成される中間相は観測されず、熱力学的に最安定な結晶が形成した。これらの結果は、彼らが行った実験では、急冷操作においても尚反応が速度論的に支配されていたことを示している。一方本研究では、レーザー照射による急激な濃度上昇が熱力学的な支配に打ち勝ち、より速度論的に反応が進行した結果、中間相が観察されたと考えている。

ここでは、上述したレーザー照射下での異常な濃度上昇を説明するために、動的な液面変形と光圧との空間的な融合の観点から液滴形成過程を議論する。液滴形成は必ず液面の変形を伴い、液面が数 μm 程度にまで沈んだ後に液滴形成が始まることを実験的に確かめた。この事実は、液状クラスターの光捕捉に加えて、液面の変形とそれに伴う対流が重要な役割を果たしていることを示唆している。液体にレーザーを照射したとき、図 3.16 に示す二つの対流が誘起される。第一は、図 3.16a に示すような熱対流である。液体が光を吸収すると、温度が上昇し密度が低くなる。重力が存在する場合、この密度差によって浮力が生じるため、温度が高い液体は上方へ移動し、液面に垂直な

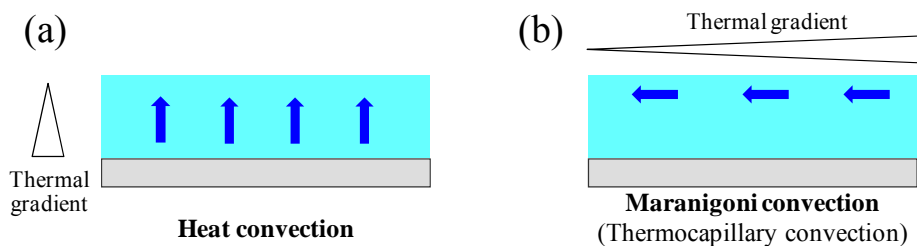


Figure 3.16 Schematic illustrations of (a) heat convection and (b) Marangoni convection.

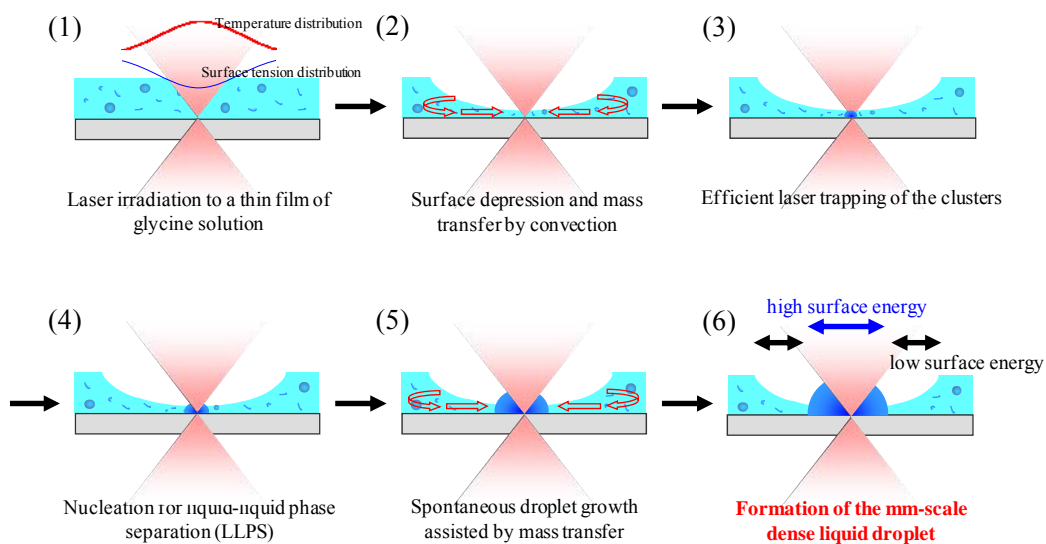
方向に対流が発生する。第二は、気体と液体の界面である自由表面に存在する表面張力の変化によって生じるマランゴニ対流である（図 3.16b）。温度や濃度変化が対流の駆動力であるが、特に、温度に起因した対流はサーモキャピラリー対流と呼ばれている。一般的に温度が高くなるほど、表面張力は小さくなる。自由界面に沿って温度の高いところは表面張力が小さくなり、逆に低温のところでは表面張力が大きくなる。表面張力の高い方向へ溶媒分子やクラスターは引っ張られるため、高温領域（表面張力；小）から低温領域（表面張力；大）へ向かう方向へサーモキャピラリー対流が発生する。本研究で用いた液膜は、液膜幅に比べて液膜厚さが十分に薄く、また表面張力の不均一な分布により液面の凹みが生じるため、サーモキャピラリー対流が支配的になっていると考えられる。

このように、溶液の液膜に集光レーザービームを作用させると、温度上昇に起因した表面張力変化により液面変形とサーモキャピラリー対流が起こる。本実験の場合、集光位置と液面変形の最も低くなっている部分が空間的に重なっており、このような場合、集光点に向かう物質輸送が 2-3 桁増大することが理論計算を基に考察されている [29]。この効率的な物質輸送と光捕捉との空間的な融合が、ミリメートルサイズの単一高濃度液滴形成のトリガーに対して、非常に重要な役割を果たしていると考えている。現在、Uwada 等によって、集光レーザービーム下の対流を、金ナノ粒子をプローブとして散乱イメージングにより可視化する研究が行われている [30]。将来、本手法を用いることにより液滴形成過程での対流の詳細が明らかになると期待される。

これまでの考察を基にして、本研究での液滴形成とレーザーオフ後の消滅に対して、図 3.17 に示すメカニズムを提案する。まず、液滴形成について図 3.17a を用いて説明する。液状クラスターが存在するグリシン溶液の液膜に

集光レーザービームを作用させると、集光点での光吸収による温度上昇が誘起される（図 3.17a (1)）。発生した熱は周辺の溶液に広がり、半径数ミリメートルの範囲で表面張力の低下を誘起し、液面変形及び対流による集光点へ物質輸送を誘起する（図 3.17a (2)）。液状クラスターは集光点に向かって運ばれ、集光点においてそれらは効率よく光捕捉される。一度大きなクラスターが捕捉されると、集光点内での屈折率は上昇し、光圧捕捉力は非線形に増大していく。その結果、急冷などの操作では達成されないような非常に高濃度な領域が短時間に集光点に形成される（図 3.17a (3)）。この異常な濃度上昇が、液-液相分離を誘起するための核生成を促す（図 3.17a (4)）。

(a) Droplet formation



(b) Droplet disappearance

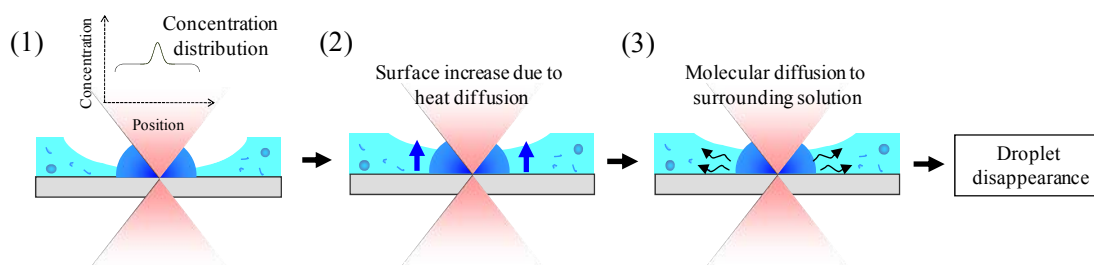


Figure 3.17 Schematic illustrations of (a) droplet formation and (b) its disappearance.

その後、物質輸送によって運ばれてくるクラスターを自発的に成長のために消費し、最終的にミリメートルサイズの液滴が形成される(図 3.17a (5)-(6))。以上のように、固液界面に捕捉用レーザーを集光することにより、光圧による光捕捉と対流による効率的な物質輸送が空間的に融合し、増強された光圧場が誘起されたと考察している。

続いて、液滴の消滅過程について図 3.17b を用いて説明する。相分離によって液滴が形成したと考えているため、液滴内部の濃度はほぼ均一であると推察される。しかしながら、液滴内部においても濃度は揺らいでおり、高濃度な部分へ効果的に光圧が作用することから、集光点内での濃度は高くなっており、逆に周辺溶液への拡散が起こるエッジ部分では濃度が低くなっていると考えられる(図 3.17b (1))。レーザーを切ると、熱拡散により表面張力が回復し、液滴周辺の液面が次第に上昇していく(図 3.17b (2))。それと同時に物質輸送も抑制され、外側から液滴方向へ輸送されてくる分子・クラスターの量は減少していく。よって、液滴エッジ部分からの分子拡散が加速されると考えられる(図 3.17b (3))。結果として、液滴内部の濃度がどんどんと低下していき、最終的な液滴消滅につながると考察している。このメカニズムから、液滴周辺の非常に薄い液膜が、液滴の生成、成長、消滅すべての過程に対して重要な役割を果たしていると考えられる。

3.5 高濃度液滴形成を経由した結晶化

本節では高濃度液滴の特徴の一つである、集光点を固液界面から気液界面に移動すると即座に結晶化が誘起される現象について考察する。前節において、高濃度液滴は液-液相分離によって形成し、初期溶液と結晶との間にある熱力学的に準安定な中間相であることを述べた。この過程は、結晶化プロセスと非常に密接に関係している。Vekilov は、図 3.18 のような相図を用いてこれらの関係を説明している[25]。結晶化過程では、溶液濃度の上昇と分子配列の整然さの二つの要素が重要となる。通常の結晶化過程では破線で示しているように、溶液濃度が上昇すると、分子間相互作用と立体反発とのバランスにより、最終的な結晶の空間群に対して部分群の対称性を持つ臨界核が形成され、結晶化が誘起される。一方、分子間相互作用による三次元的な分子配列の形成が整う前に、急激に濃度を上昇させると、点線で示しているように液-液相分離が誘起される。

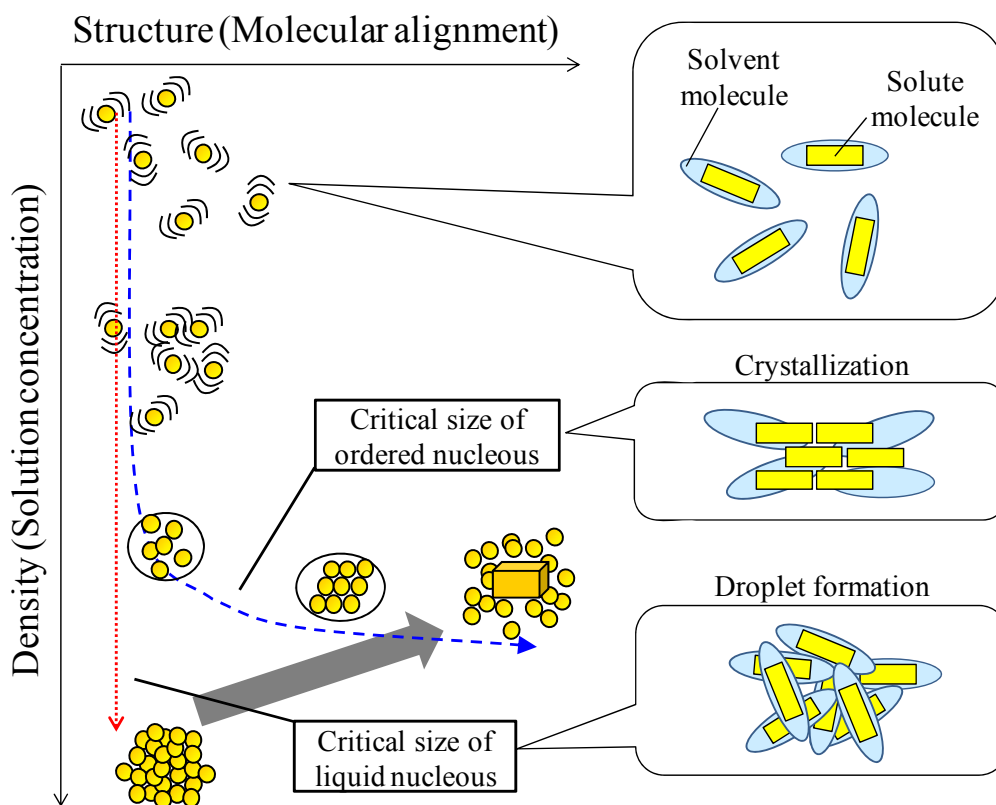


Figure 3.18 A schematic illustration for droplet formation and crystallization in view of two factors of molecular density and alignment.

分子論的には以下のように説明できる。溶質分子がその分子同士、そして溶媒分子とも強い分子間相互作用を持っている場合、その分子は溶媒分子によって取り囲まれていると考えられる。結晶化を誘起するには、溶質分子が集まり、さらにそれらを取り囲んでいる溶媒分子を取り除いて、分子が配列する必要がある。一方で、急激に濃度が上昇する場合、溶媒分子が溶質から解離できず、溶質・溶媒分子ともに押し詰められ、分子が配列する自由度が失われることにより結晶化が阻害され、高濃度液滴が形成する。この分子配列に対する自由度の無さが、規則的な分子間相互作用を持つことを妨げ、グリシン液滴が飽和度 2.7 という異常な濃度を有しながら結晶化が起こらない原因となっていると考えられる。一方で、集光点を気液界面に移動させると結晶化がすぐに誘起されるのは、気液界面における分子の低い運動及び配向の自由度に起因していると考えている。気液界面へのレーザー照射により二次

元的な分子配列が液滴に効果的に付与され、高次元の分子配列が誘起され、図 3.18 の矢印で示す変化へと誘導したと考察している。

近年、ガラス基板の表面修飾を行うことにより、溶質分子の分子配列を基板上で制御し、特異な結晶相を作製する研究が報告されている [31, 32]。このような基板修飾による分子配列と光圧による分子・クラスター集合を組み合わせると、固液界面においても結晶化が誘起されると推測される。

3.6 様々な化合物における液滴形成

本節ではグリシン以外の化合物における液滴形成について記述する。化合物としては、L-アラニン、L-セリン、L-トレオニン、L-プロリン、L-ヒスチジン、L-アルギニン、尿素、塩化カリウムを用いた。それぞれの溶液 40 μ l を親水化処理したカバーガラスに滴下して液膜を作製し、固液界面に捕捉用レーザーを 1.1 W の強度で 300 秒間集光した。液滴形成に成功した化合物の液滴プロファイルを図 3.19 に示す。5 種類の化合物において液滴形成が観察された。すべての形成過程はグリシンの場合と非常によく類似していた。L-トレオニン、L-プロリン、L-ヒスチジンは液滴の形成が見られず、レーザー照射後は液面が凹んだままであった。

これらの現象を説明するための、二つの重要な先行研究がある。一つ目は、Garetz・Myerson らが中心として行ったナノ秒パルスレーザーを用いた結晶化である [33-38]。彼らは、尿素の過飽和溶液（飽和度；1.10-1.29）に近赤外ナノ秒レーザー（波長；1064 nm、パルス幅；20 ns、繰り返し；10 Hz）を照射することにより、溶液からの第二次高調波発生を観察しようとしていたところ、偶然にも結晶化が誘起されることを発見し、1996 年に報告している。尿素溶液は照射レーザー波長に対してほぼ透明であったため、この結晶化は光化学過程ではなく光物理過程であると説明された。本結晶化手法は、現在では種々有機化合物へと展開され、各種アミノ酸（グリシン、L-アラニン、L-グルタミン酸、L-ヒスチジン）などの結晶化に成功し、また近年では Alexander らによって塩化カリウムの結晶化においても実証されている [39-41]。Garetz・Myerson らはこれらの結晶化のメカニズムを次のように説明している。結晶化過程の核形成は、液状クラスターの形成とそのクラスター内の分子の再配列という 2 段階によって進行する。液状クラスターにパルスレーザーの交換電場が作用すると、クラスター内の分子の再配列を促進し

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

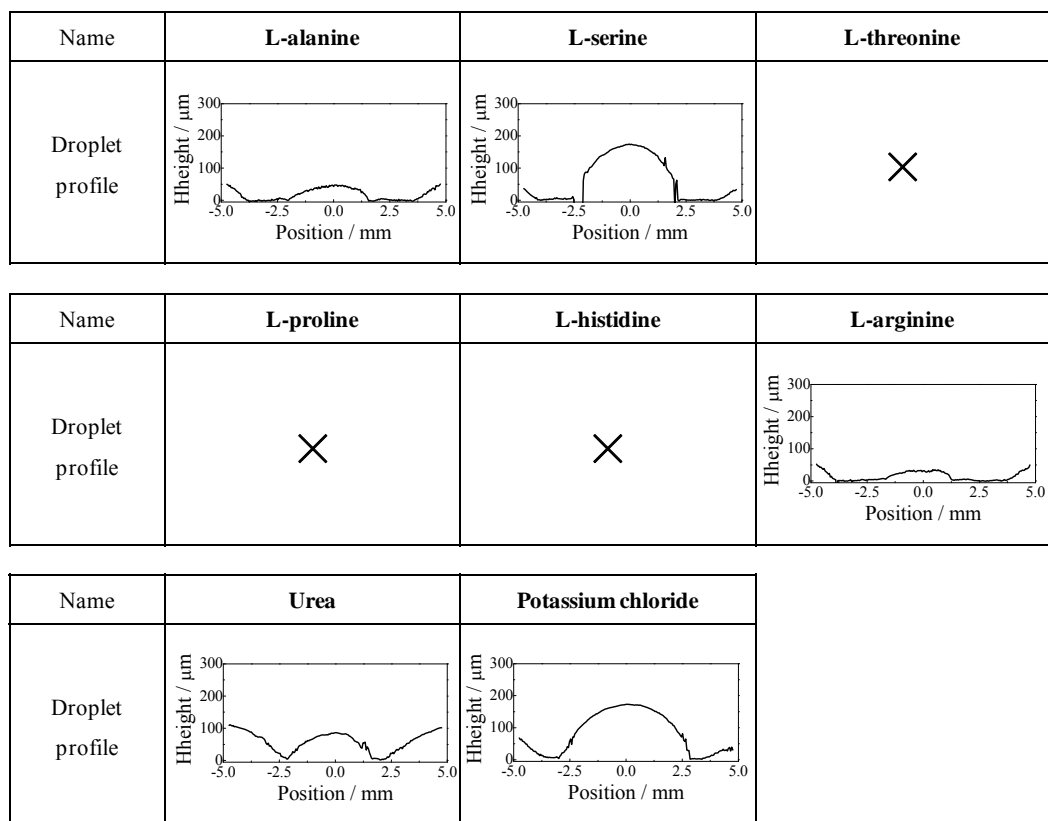


Figure 3.19 Droplet profiles of various compounds generated by 300 sec-irradiation of a CW NIR focused laser beam.

結晶核の形成が起こる。このメカニズムを基にすると、上記の結晶化に成功した化合物は、溶液中で自発的にクラスターを形成すると推測される。

二つ目は、Tsuboi・Kitamura らが行ったアミノ酸の光トラッピングである [42]。彼らは 5 種類のアミノ酸（グリシン、L-アラニン、L-アルギニン、DL-プロリン、DL-セリン）において、溶液中で 3 次元的な光捕捉を行い、マイクロメートルサイズの集合体形成に成功した。単一分子に働く光圧捕捉力は非常に弱いため、それらの集合体の形成は、溶液中に存在する液状クラスターの光捕捉によって達成されたと考察している。本実験と、Garetz・Myerson・Alexander と Tsuboi・Kitamura らの実験結果の相関を図 3.20 に示す。これらの化合物は何れも溶液中で液状クラスターを形成し、パルスレーザーまたは連続発振レーザーとの相互作用により、結晶化やマイクロメートルサイズの集合体、高濃度液滴の形成が誘起されると考えられる。実際、グリシンや

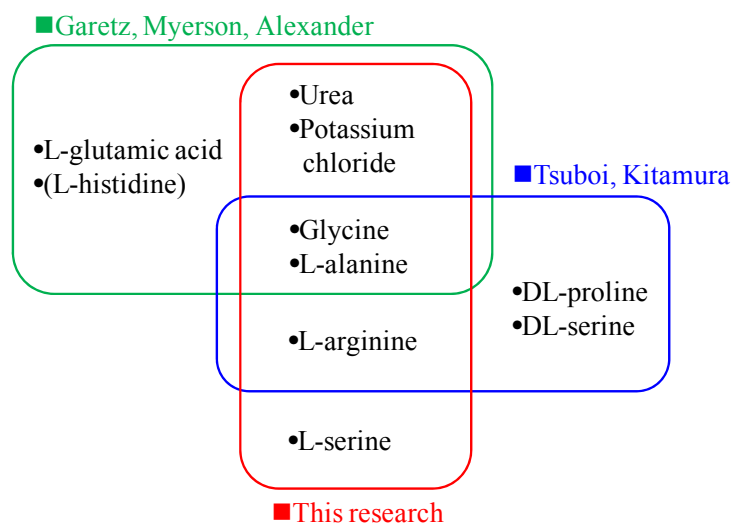


Figure 3.20 Various compounds which can form crystal, μm -sized assembly, and mm-scale dense liquid droplet through interactions between clusters and laser.

L-アラニンでは全ての現象が観察されている。尿素や塩化カリウム、L-アルギニンなども複数の現象が観察されている。L-グルタミン酸や DL-プロリン、DL-セリンなどにおいても、集光レーザービームの光圧を作用させると単一高濃度液滴が形成すると考えられる。しかしながら、L-ヒスチジンについては Garetz・Myerson らによって結晶化に成功しているにも関わらず、本実験では高濃度液滴の形成が観察されなかった。Garetz・Myerson らの結晶化の実験は、波長 1064 nm のパルスレーザーを用いて行われているが、L-ヒスチジンにおいては唯一 532 nm のレーザーを用いている。この理由については論文で述べられていないが、波長 1064 nm を照射すると温度上昇など結晶化に不利な現象が伴うのかもしれない。いずれにせよ、L-ヒスチジンにおいては、液状クラスターと波長 1064 nm の光との相互作用により、他の化合物とは異なる例外的な要因、例えば温度上昇による飽和度の低下が働き、高濃度液滴の形成を阻害したと考えている。

3.7 まとめ

本章では、連続発振近赤外レーザーをグリシン過飽和重水溶液の液膜の固液界面に集光することによって誘起される、ミリメートルサイズの単一高濃

度液滴形成について述べた。液面高さ測定、プロファイル測定、及び直接観察によりそれらの形成過程を調べた。レーザー照射直後、溶液の光吸収による局所的な温度上昇により、表面張力の不均一な分布が形成し、直径数ミリメートルに渡り液面が低下することを見出した。その後、凸面状の高濃度液滴が形成し、幅 5 mm、高さ 175 μm という集光点より遥かに大きなサイズにまで成長することを明らかにした。これは、液面変形過程で誘起される対流が集光点に向かう物質輸送を増大させ、運ばれてきた液状クラスターが効率よく光捕捉され、異常な濃度上昇により液-液相分離が起こるためであると説明した。集光点を固液界面から気液界面へ移動させると、即座に結晶化が誘起されることを明らかにした。これは、界面での分子特性及びレーザー照射により付与された 2 次元分子配列によるものであると考察した。マイクロメートルサイズの集光点で誘起される光吸収による温度上昇やクラスターの光捕捉、そして 2 次元分子配列が集光点の周辺に広がり、ミリメートルサイズの形体変化として直接観察することができた。このように、マイクロなトリガーから 10 億倍以上の体積のマクロな現象を誘起することに成功した。

参考文献

- [1] A. Ashkin, J. M. Dziedzic: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 254.
- [2] P. Borowicz, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara: *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5900.
- [3] J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, K. Iwai: *Langmuir* **1997**, *13*, 414.
- [4] J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, Y. Morishima: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7687.
- [5] M. A. Osborne, S. Balasubramanian, W. S. Furey, D. Klenerman: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3160.
- [6] G. Chirico, C. Fumagalli, G. Baldini: *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2508.
- [7] T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara: *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1480.
- [8] G. Da Costa, J. Calatroni: *Appl. Opt.* **1978**, *17*, 2381.
- [9] G. Da Costa, J. Calatroni: *Appl. Opt.* **1979**, *18*, 233.
- [10] G. Da Costa: *Appl. Opt.* **1993**, *32*, 2143.
- [11] B. A. Bezuglyi, N. A. Ivanova, A. Y. Zueve: *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **2001**, *42*, 493.
- [12] M. Gugliotti, M. S. Baptista, M. J. Politi: *Langmuir* **2002**, *18* 9792.
- [13] 流体力学1 (東京出版, 1970) P.260
- [14] K. Okuyama, Y. Iida, K. Takahata: 第38回日本伝熱シンポジウム講演論文集 **2001**, *5*, 791(E335)
- [15] K. Okuyama, K. Takahata, T. Anazawa, Y. Iida: 第39回日本伝熱シンポジウム講演論文集 **2002**, *6*, 371(B212).
- [16] S. Ito, T. Sugiyama, N. Toitani, G. Katayama, H. Miyasaka: *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2365.
- [17] J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara: *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11968.
- [18] T. A. Smith, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, Y. Ito: *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1660.
- [19] W. Singer, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop: *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 011916.
- [20] A. Soto, A. Arce, M. K. Khoshkbarchi: *Biophys. Chem.* **1998**, *74*, 165.

- [21] J. R. Pappenheimer, M. P. Lepie, J. Wyman Jr.: *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1851.
- [22] I. Weissbuch, F. Frolow, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz: *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7718.
- [23] N. Matubayasi, H. Miyamoto, J. Namihira, K. Yano, T. Tanaka: *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 431.
- [24] P. T. ten Wolde, D. Frenkel: *Science* **1997**, *277*, 1975.
- [25] Peter. G Vekilov: *Cryst. Growth Des.* **2004**, *4*, 671.
- [26] J. Anwar, P. K. Boateng: *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9600.
- [27] P. E. Bonnett, K. J. Carpenter, S. Dawson, R. J. Davey: *Chem. Comm.* **2003**, 698.
- [28] G. He, R. B. H. Tan, P. J. A. Kenis, C. F. Zukoski: *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14121.
- [29] O. A. Louchev, S. Juodkasis, N. Murazawa, S. Wada, H. Misawa: *Opt. Exp.* **2008**, *16*, 5673.
- [30] T. Uwada, T. Sugiyama, A. Miura, H. Masuhara: *Proc. of SPIE* **2010**, *7762*, 77620N.
- [31] A. Y. Lee, I. S. Lee, S. S. Dette, J. Boermer, A. S. Myerson: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14982.
- [32] K. Kim, I. S. Lee, A. Centrone, T. A. Hatton, A. S. Myerson: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18212.
- [33] B. A. Garetz, J. E. Aber, N. L. Goddard, R. G. Young, A. S. Myerson: *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3475.
- [34] J. Zaccaro, J. Matic, A. S. Myerson, B. A. Garetz: *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 5.
- [35] B. A. Garetz, J. Matic, A. S. Myerson: *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 175501.
- [36] J. Matic, X. Sun, B. A. Garetz, A. S. Myerson: *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1565.
- [37] X. Sun, B. A. Garetz, A. S. Myerson: *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 684.
- [38] X. Sun, B. A. Garetz, A. S. Myerson: *Cryst. Growth Des.* **2008**, *5*, 1720.
- [39] A. J. Alexander, P. J. Camp: *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 958.
- [40] M.R. Ward, I. Ballingall, M. L. Costen, K. G. McKendrick, A. J. Alexander: *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 25.

3. 集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の形成

[41] C. Duffus, P. J. Camp, A. J. Alexander: *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11676.

[42] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura: *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5589.

第4章

光圧と液状クラスターとの相互作用による高濃度液滴の 形成と結晶化及び相制御

4.1 緒言

本章では、集光レーザービームの光圧とグリシン液状クラスターとの相互作用により誘起される、二つのマクロな現象に注目する。一つ目は、前章で述べた、液状クラスターを液面変形領域において効率よく光捕捉することにより誘起される、ミリメートルサイズの単一高濃度液滴の形成である。二つ目は、液状クラスターを気液界面で捕捉することにより達成される結晶化であり、Sugiyama 等が 2007 年に既に報告している [1]。これらは共に、集光レーザービームの光電場により分極した液状クラスターが、電場勾配の最も高い集光点において安定に捕捉され局所的に濃度が上昇し、液-液または固-液相分離のための臨界濃度に達することにより誘起されたと考えられる。そのため、集光レーザービームの光電場とクラスターの構造は、高濃度液滴形成や結晶化のダイナミクスやメカニズムを考える上で重要なパラメーターとなる。本章では、光圧を用いて作製した高濃度液滴や結晶に対する初期溶液濃度、及び捕捉用レーザーの強度や偏光依存性について考察する。前者は溶液内での液状クラスターの構造に、後者はクラスターに対する光圧捕捉力に影響を及ぼすと考えられる。これらの実験パラメーターが液滴形成や結晶化に及ぼす効果を、形状などのマクロな視点及び分子配列などのミクロな視点を通して明らかにし、溶液中でのクラスター構造と、クラスターに対する光圧捕捉力の観点から考察する。

4.2 グリシン高濃度液滴の体積・生成速度・形状のレーザー強度・偏光・溶液濃度依存性

本節では、グリシン単一高濃度凸面状液滴の形成過程における捕捉用レーザーの強度と偏光、そして溶液濃度の依存性について述べる。実験パラメーターは図 4.1 に示している。捕捉用レーザーは対物レンズを通過した後の強度が、0.9~1.4 W になるように調節した。1.4 W は本システムで得られる最大強度である。偏光は、光路に設置した $\lambda/4$ 板を調整することにより、直線偏光と円偏光を切り替えた。溶液は、過飽和溶液（飽和度；1.36）、飽和溶液（1.00）、不飽和溶液（0.68）を用いた。実験は 3.2 節に示した手順通り行った。すなわち、溶液 40 μl を親水化処理したカバーガラスに滴下して液膜を作製し、固液界面にレーザー光を 300 秒間集光した。液滴形成過程は上述と同様に、変位計を用いたプロファイル測定によって調べた。

何れの偏光、強度、溶液濃度においてもミリメートルサイズの単一高濃度凸面状液滴が形成した。形成過程で観察されるプロファイルの変化は図 3.3 で示したものとほぼ同じであった。すなわち、レーザー照射直後に液面の低下が観察された後、凸面状の液滴が形成し、ミリメートルサイズにまで成長した。形成過程の類似性を考えると、何れの条件においても、液面変形と融合した高効率な液状クラスターの光捕捉が液滴形成のトリガーとなったと推測される。しかしながら、Myerson らの実験によると、グリシン水溶液において定常的な液状クラスターの形成が観察されたのは過飽和領域である [2-7]。過飽和領域において、クラスター形成に起因した溶液の拡散係数の大きな変化が観測されており、SAXS においてもそのクラスターの存在が確認さ

•Polarization	: liner or circular polarization
•Intensity	: 0.8, 1.0 - 1.4 W
•Concentration	: three types of glycine D ₂ O solutions
	1. supersaturated solution (SV; 1.36, 23 wt%, 3.7 M)
	2. saturated solution (SV; 1.00, 18 wt%, 2.7 M)
	3. unsaturated solution (SV; 0.68, 13 wt%, 2.0 M)
	* SV; Saturation value

Figure 4.1 Experimental conditions for the formation of glycine dense liquid droplet. Experimental parameters are polarization and intensity of trapping laser, and solution concentration.

れている。彼らの結果を基にすると、不飽和溶液においては定常的なクラスターの存在はほとんど期待されない。しかしながら本研究では、不飽和溶液においても液滴形成が観察された。よって、不飽和溶液においても、ミクロな状態では過渡的に液状クラスターが生成しており、そこへ光圧が作用することにより光捕捉が実現され、続いておこる非線形に増大する濃度上昇が、過飽和溶液の場合と同様に液滴形成のトリガーとなったのではないかと考えている。実際、前章で記述したように Tsuboi・Kitamura らは本実験で使用した不飽和溶液よりも遥かに濃度の低い 0.1 M のグリシン重水溶液に集光レーザービームの光圧を作用させた場合においても、マイクロメートルサイズの集合体形成に成功している [8]。彼らの実験条件で捕捉可能な物体の最小サイズは 15 nm と見積られているため、集合体形成は単一グリシン分子の捕捉ではなくて、揺らぎによって生じた過渡的なクラスターの光捕捉により達成されたと考えられる。

さらに、希薄な溶液中でのクラスター形成を支持する非常に興味深い結果が、Kajimoto, Fukumura らによって報告されている [9]。彼らは、水/2-ブトキシエタノール (2BE) 溶液の液-液相分離挙動を、蛍光相関分光法を用いて調べている。蛍光相関分光法は溶液中に溶解した分子の蛍光強度の時間的な揺らぎから、拡散についての情報を得る手法である。彼らは、蛍光色素として水に溶けにくい疎水性分子 N, N'-Bis (2, 6-dimethylphenyl) perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic diimide (PDI) と、水にも 2BE にも溶ける両親媒性分子である ATTO 532 NHS ester を用いた。測定温度を 24°C で一定にし、様々なモル分率の水/2BE 混合溶液における両蛍光色素の拡散を調べた。彼らは、相分離が誘起されない測定温度にも関わらず、二つの蛍光色素は大きく異なる拡散挙動を示すことを明らかにした。ATTO 532 NHS ester の拡散時間は 2BE モル分率の増加に伴って単調に増加した。これは溶液の粘性の増加を反映している。一方、PDDI の拡散時間は、臨界濃度付近で極大を持った。この結果は、バルク状態で相分離が誘起されない場合においても、臨界濃度付近では濃度揺らぎが大きくなっていることを示している。すなわち、バルクでの相分離が誘起されない状態においても、濃度揺らぎによって過渡的にミクロに相分離した領域が形成されることを示唆している。

飽和・不飽和溶液中での高濃度液滴形成において、光圧は過渡的に生成したクラスターの光捕捉だけでなく、クラスター形成を促進するという点においても重要な役割を果たしていると考えている。本研究で用いた実験条件で、

孤立した単一分子を安定に捕捉することはできない。しかしながら、単一分子は集光スポットにおいて光圧の影響を受けて拡散速度が抑制されることが報告されている[10, 11]。そのため、集光スポット近傍では局所的に濃度が上昇し、液状クラスターの形成、成長が促進されると考えられる。このようにして、自発的な溶液の揺らぎによって生じたクラスター、そして光圧の影響を受けて形成したクラスターの光捕捉が、不飽和・飽和溶液の液滴形成過程では重要な役割を果たしていると考えられる。

次に、液滴成長や最終的に形成する液滴サイズに対する、初期溶液濃度、及び捕捉用レーザーの偏光や強度依存性について述べる。図 4.2、4.3 に、各実験条件における 300 秒のレーザー照射により形成されるグリシン高濃度液滴の成長速度と体積を示す。液滴は図 3.3d のように照射時間に対して線形に成長するため、その傾きを成長速度と定義した。各条件、3 または 4 サンプル測定し、その平均を示している。まず、図 4.2 の液滴成長速度に注目する。液滴成長速度は、どちらの偏光においても、同じレーザー強度の場合、濃度の上昇と共に速くなった。これは、液滴成長に使われるための分子やクラスターの数が、初期溶液の濃度が高くなるにつれて多くなるためである。一方、レーザー強度が高くなるにつれて、液滴成長速度は遅くなる傾向を示した。式 1-1 から明らかなように、光圧はレーザー強度が高くなるにつれて大きくなる。実際、ナノ粒子や高分子を対象にした光捕捉による集合体形成の実験では、レーザー強度と共に集合体の形成速度が速くなることが報告されている[12, 13]。しかしながら、高濃度液滴においては、これらの理論及び実験結果とは逆の傾向を示した。このことは、液滴成長過程では、捕捉用レーザーの集光点はミリメートルサイズの液滴に比べて遥かに小さいため、集光点において効果的に働く光圧は、液滴成長過程にはほとんど寄与していない事を示している。即ち、液滴が自然成長していることと矛盾がない。一方、集光点で起こる光吸収に伴う温度上昇は、第 3 章で議論したように半径数 mm 以上の領域にまで広がっている。実際にそれらは、表面張力の低下を引き起こし、図 3.3a や図 3.5 に示すように、液面低下として直接観察することができる。局所的ではなく広範囲に広がる温度上昇は、飽和度の低下やブラウン運動の促進、さらに表面張力の低下を誘起し、液滴形成を抑制すると推測される。結果として、レーザー強度が高くなると液滴成長を抑制する温度効果のみが促進され、液滴成長速度が遅くなったと考察した。

液滴は、照射時間に対して線形に成長するため、300 秒後に形成される液

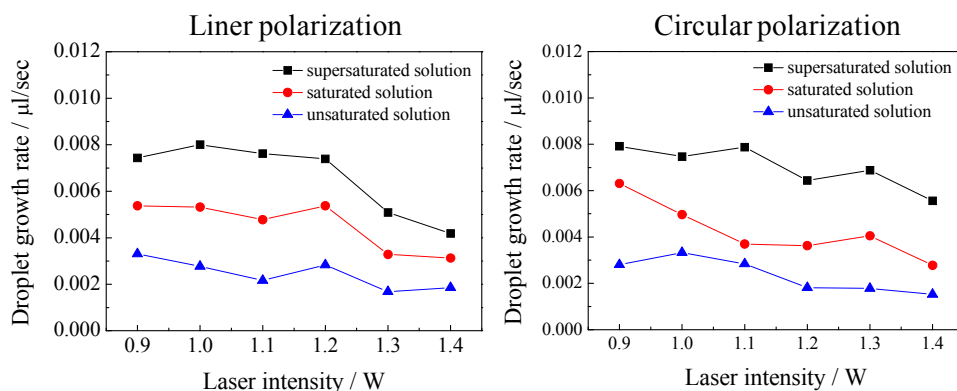


Figure 4.2 Dependence of droplet growth rate on experimental conditions.

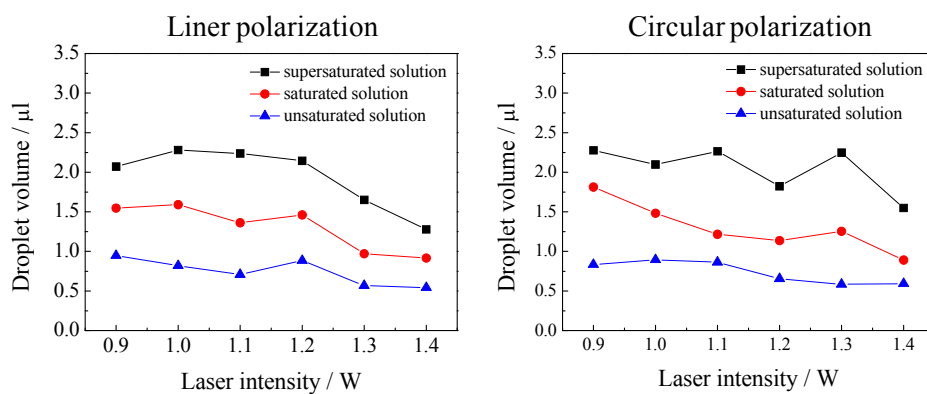


Figure 4.3 Dependence of droplet volume on experimental conditions.

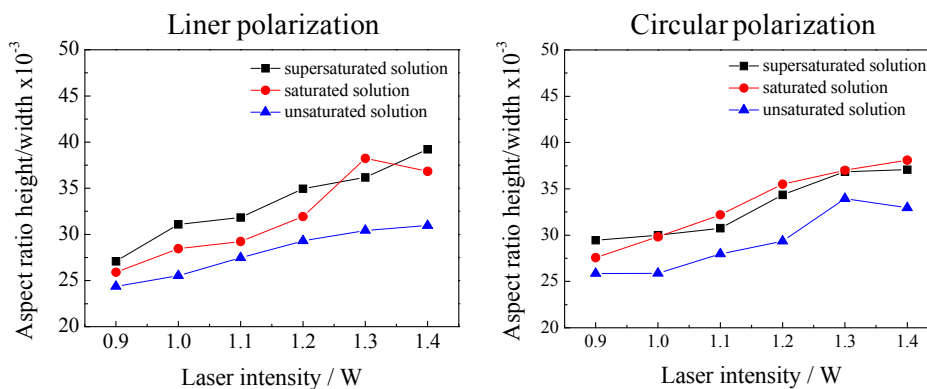


Figure 4.4 Dependence of aspect ratio of droplet on experimental conditions.

滴サイズの実験パラメーター依存性においても、成長速度と同様の傾向が観察された。図 4.3 に示すように、初期溶液の濃度が高くなるほど、最終的により大きな液滴形成が観察された。一方、レーザー強度が高くなるにつれて、上述同様の温度効果により小さな液滴が形成した。

次に液滴の形状に注目する。300 秒のレーザー照射により形成した液滴のアスペクト比、液滴高さを直径で割った値を図 4.4 に示す。各条件、3 または 4 サンプル測定した平均を示している。液滴は、同じレーザー強度の場合、偏光、初期溶液濃度どちらにも依存せず、ほぼ同じアスペクト比を示した。液滴サイズは初期溶液濃度に依存して変化するが、形状は互いに似ていることが明らかとなった。3.4 節において、液滴形状は濃度上昇と温度上昇による表面張力の不均一な分布によって上手く説明できることを述べた。液滴形状の類似性は、レーザー照射下で同様の表面張力の分布が形成されていることを示している。このことは、生成した液滴の濃度は常に一定になっていることを強く示唆しており、本液滴が相分離によって形成したことを支持している。初期濃度に対する依存性は観察されなかった一方で、顕著なレーザー強度依存性が観察された。レーザー強度が高くなるにつれてアスペクト比は大きくなり、液滴は縦に細長くなった。液滴成長過程のレーザー強度依存性において、高レーザー強度では液滴が小さくなり、温度上昇に起因した液滴成長の抑制が起こっている可能性を上述した。この考えに基づくと、温度上昇は表面張力の低下を誘起するため、レーザー強度が高い方が液滴は平らになるはずであるが、図 4.4 の結果はこれらの予想に反する傾向を示した。

ここで、液滴形状に影響を与える要因として、液滴表面に働く光圧を考える必要がある。1.2 節において、光圧を用いた液体表面の局所的なマニピュレーションについて述べた[14]。気液界面にレーザーを照射すると、気体と液体の屈折率の違いにより光の運動量変化が起こり、液体表面に光圧が働く。結果として、屈折率の高い液体はレーザーの入射方向によらず屈折率の低い空気側へ引っ張られる。本研究において作製された液滴の場合も、その屈折率は空気よりも高いため、レーザー照射により液滴は空気側に引っ張られる。液滴表面に働く光圧はレーザー強度と共に大きくなるため、高いレーザー強度では液滴がより強く空気側に引っ張られ細長くなる。

図 4.5 に液滴形成・成長過程に働く光圧の模式図を示す。グリシン溶液の液膜に集光レーザービームを作用させると、光圧（勾配力）と対流による物質輸送との融合により、高効率なクラスターの光捕捉が達成される（図 4.5

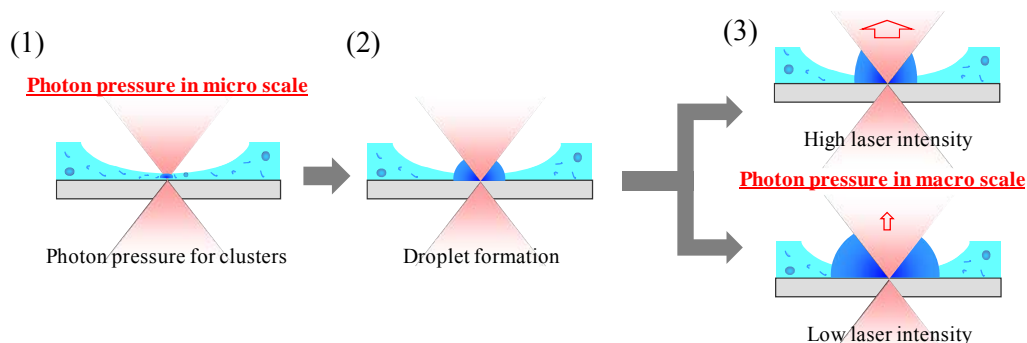


Figure 4.5 A schematic illustration for droplet growth in different laser intensity.

(1))。この光捕捉をトリガーとして液-液相分離により液滴が形成した後、ミリメートルサイズにまで自発的に成長する (図 4.5 (2))。この時、液滴表面においても効果的に光圧が働き、レーザー強度に依存して液滴形状を変化させる (図 4.5 (3))。高強度の場合は、温度上昇の影響を受けて成長が抑制される一方で、液滴表面に強い光圧が作用することにより、小さく細長い液滴が形成する。反対に低強度の場合は、大きく平たい液滴が形成する。このように、一連の液滴形成過程において、液状クラスターに働くミクロスケールでの光圧が、液滴の形状変化を誘起するマクロスケールでの力へと転換されていくことを見出した。

4.3 グリシン高濃度液滴のラマン分光解析

前節では、液滴の大きさや形状が捕捉用レーザーの強度や初期溶液濃度に強く依存し、顕著な偏光依存性は観測されなかったことを述べた。本節では、液滴内の分子配列に対する捕捉用レーザーの偏光依存性について、ラマン散乱測定の結果を通して議論する。最初に、グリシン重水過飽和溶液に直線及び円偏光の捕捉用レーザーを 1.1 W で照射し液滴を作製した。生成した液滴の高さが 120 μm になった時、変位計のレーザーを遮断し、グリーンレーザーを導入してラマンスペクトル測定を行った。図 4.6 に初期過飽和溶液のスペクトルと、直線及び円偏光レーザー照射によって作製した液滴のラマンスペクトルを示す。ピークは、参考文献 15 と比較することにより帰属した。まず、液滴のスペクトルは、初期溶液に比べて鋭いピークを示しており、液滴が初

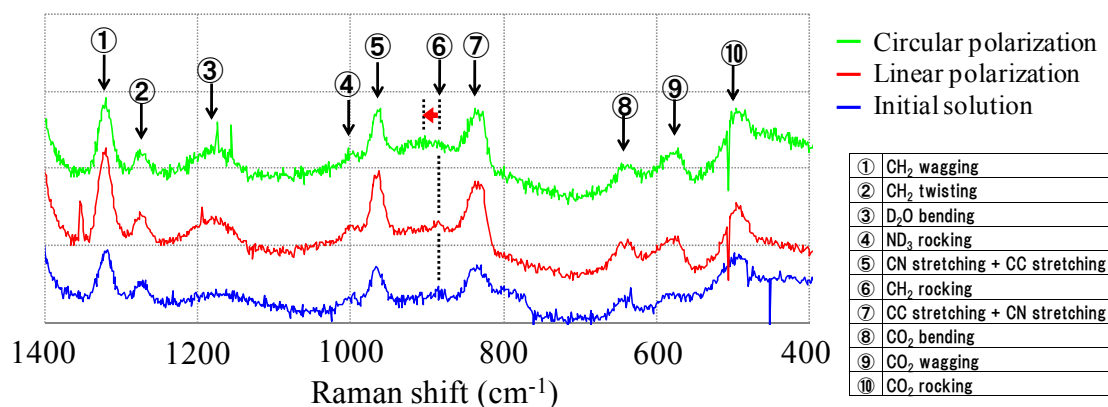


Figure 4.6 Raman spectra of glycine supersaturated D₂O solution and droplets formed by different polarized laser.

期溶液よりも高濃度であることを支持している。次に、液滴のスペクトルはどちらも初期溶液と類似していた。このことは、液滴内での分子間相互作用、特に水素結合様式が等方性溶液のそれとほぼ同様であることを表している。一般的に、水素結合様式に変化が生じ、より強固なものになると、結晶的な分子配列を有する臨界核へと導かれると予想されるため、このようなスペクトルの類似性は高濃度液滴に特徴的であると考えられる。次に、直線及び円偏光レーザー照射によって作製した液滴のラマンスペクトルを比較すると、図 4.6 に示す③D₂O bending モード及び⑥CH₂ rocking モードにおいて僅かな差異が観察された。3.5 節で記述したように、液状クラスターの内部構造は等方性溶液のそれに近いと考えられる一方、分子濃度は等方性溶液に比べ極めて高く、溶質、溶媒分子共に空間的に非常に近接している。このことを考慮すると、このスペクトルの相違は、液滴内部の分子構造及び密度が、レーザーの偏光によって異なっていることを意味している。現時点で、このスペクトルの変化から分子論的に詳細な議論を展開することは難しいと考えている。しかしながら、集光スポット内の分子が、レーザーにより創成された電磁場において最安定となるような配列をしている事を示唆している。また、高濃度液滴は結晶へ至る中間相ととらえることもでき、次節で記述する偏光に依存した結晶相変化と関連付けることにより、結晶化のプロセス・メカニズムの解明に非常に重要な知見を得られたと考えている。

4.4 グリシン結晶化及び相変化のレーザー強度・偏光・溶液濃度依存性

本節では、グリシン結晶化及び結晶相の変化に対する捕捉用レーザーの強度と偏光、そして溶液濃度依存性について述べる。実験は図 4.1 とほぼ同条件であり、結晶化実験は図 4.7 の手順にて行った。親水化処理をしたハンドメイドのサンプル管に、グリシン溶液 15 μl を滴下し液膜を作製した。サンプル管のフタを完全に閉め、気液界面に捕捉用レーザーを集光した。注目すべき点として、本実験では液滴形成の場合とは異なり、レーザー照射中の液面変形はほとんど観測されなかった。これは、側壁によって液面が強く引っ張られており、この側壁の効果が温度上昇による表面張力の低下に打ち勝ったためであると推測している。本実験結果の特徴の一つとして、結晶化は必ず集光点から誘起され、単一の結晶が得られることが挙げられる。そのため、EMCCD カメラを通してハッキリと結晶が観察された時間を結晶化時間と定義して、各実験パラメーターの効果を調べた。

図 4.8 に、各実験条件下における結晶化確率及び結晶化時間を示す。各条件 10 回実験を行い、30 分以内に結晶化が起こったサンプルのみを解析対象とした。注目すべき点は、不飽和溶液においても結晶化が観察された事である。自然蒸発法などの従来結晶化手法では、理論的にも不飽和溶液から結晶が生成することは不可能である。また、一般的に結晶の質は飽和度に依存することが知られており、良質の結晶を得るためには、結晶析出時の飽和度を下げる必要がある。よってこの結果は、本手法が良質の結晶を得る新しい方法と成り得ることを示している。本結晶化は、液滴形成の場合と同様に、単一グリシン分子ではなく、自発的な溶液の揺らぎによって生じたクラスターの光捕捉により誘起されたと考えられる。さらに、分子やクラスターの捕捉により、集光スポット内での屈折率は上昇し、捕捉用レーザーは更に強く集光されるため、光捕捉と共に光圧捕捉力も増大する。このように不飽和溶液

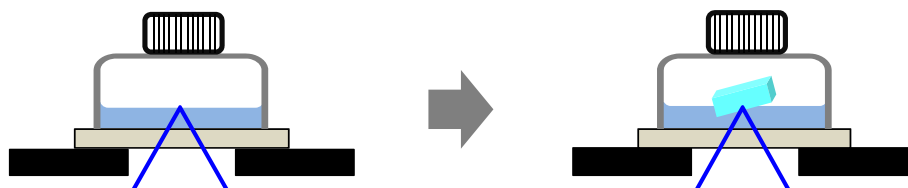


Figure 4.7 A schematic illustration of laser trapping crystallization. Only one crystal is certainly formed at the focal spot.

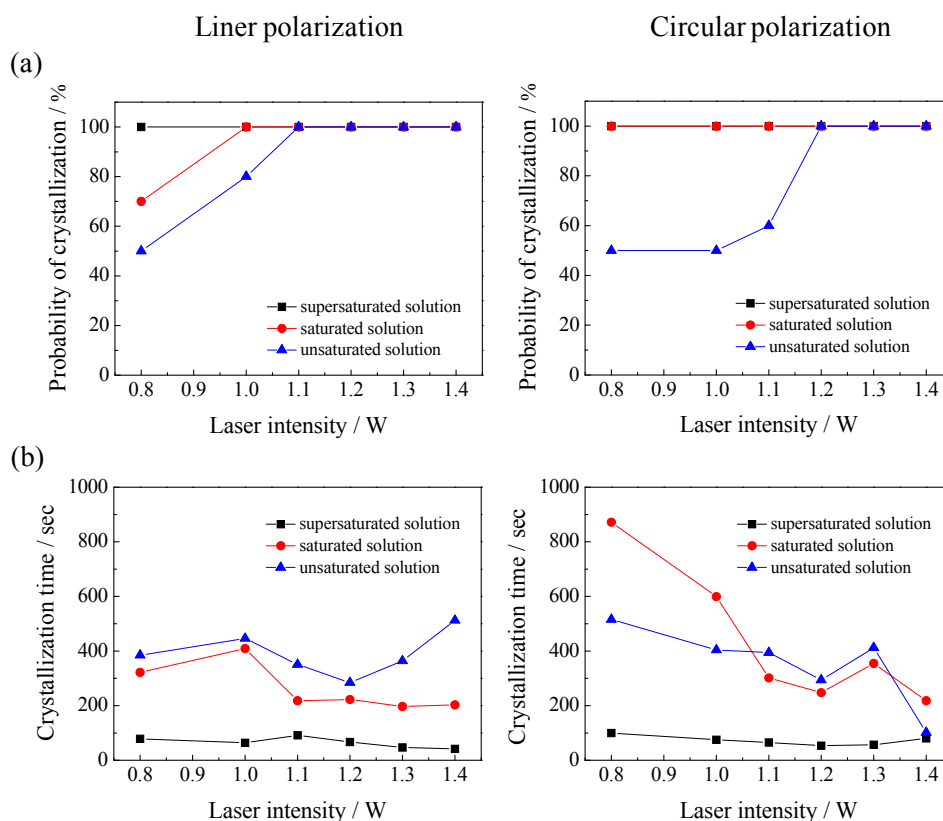


Figure 4.8 (a) Probability and (b) time of glycine crystallization under laser irradiation.

であっても、クラスターの光捕捉、光圧捕捉力の増大、さらなるクラスターの光捕捉を繰り返して形成された高濃度領域の形成に界面での二次元的な分子配列が付加される事により、結晶化が誘起されたと考えられる。

図 4.8 に示す通り、初期溶液濃度の減少とともに、結晶化確率は低くなり、結晶化時間は長くなる傾向を示した。これらの結果は、濃度が低い場合、安定に捕捉できる大きさを有するクラスターの存在確率が低く、確率的に効率的な光捕捉が達成されなかったことが原因であると考えられる。特に、低いレーザー強度の場合は、光圧捕捉力も弱くなるため、クラスターの光捕捉がさらに起こりにくくなり、その結果結晶化確率が低下したと考察している。一方、4.2 節で議論した液滴形成では、全ての条件において液面低下直後に液滴形成が観察された。すなわち、液滴形成が誘起されるための核形成過程においては、結晶化のような顕著な実験パラメーター依存性は観察されなかった。これは、結晶化が比較的高い活性化エネルギーを経由して起こるのに

対し、液-液相分離はそのエネルギー障壁が低く、ある一定の濃度に達すれば高い確率で進行することが原因であると考えられる。

次に、レーザー照射により形成したグリシン結晶の結晶相について考察する。以下に示す手順にて、結晶相を同定した。過飽和溶液から得られた結晶は、レーザーを切った後も溶液全体が化学平衡に達するまで自然に大きく成長するため、成長後にピンセットで容易に取り出すことができた。一方、飽和・不飽和溶液の場合は、そのような成長は起こらないため、レーザーを遮断した直後、サンプル管のフタを開けて蒸発を促進し、得られた結晶が溶解しないことを確かめつつ3時間放置し、大きく成長した結晶をピンセットを用いて取り出した。結晶の多形はIR測定及び一部の結晶は単結晶X線構造解析により同定した。本実験では、必ず一つの結晶のみが得られ、IR測定の結果から、得られた結晶は必ず α 形または γ 形の結晶相に帰属され、双方のスペクトルが混合したものは確認されなかった(図4.9)。ちなみに、IRのデータとX線結晶構造解析との相関は確認している。 α 形は過飽和溶液からの自然結晶化などの従来の結晶化手法で得られる多形で、速度論的に早く達成される相である[16]。一方、 γ 形は、高圧、強酸、強アルカリ条件下にて生成する熱力学的最安定相である[17-22]。ここで注目すべきは、蒸発速度を非常にゆっくりと制御した場合、すなわち非常に高い飽和度を実現した場合にも γ 形は生成することである。このことから、 γ 結晶は光圧によるグリシン液状クラスターの光捕捉により急激に上昇した濃度、さらにはレーザーの偏光特性に依存した安定な分子配列を起因として生成したと考えられる。液面へのレーザー照射による単純な温度上昇に起因した溶媒蒸発では、速度論的に早く達成される α 相の生成をより促進するため、 γ 相の生成は本結晶化が光圧起因である重要な証拠を提示している。

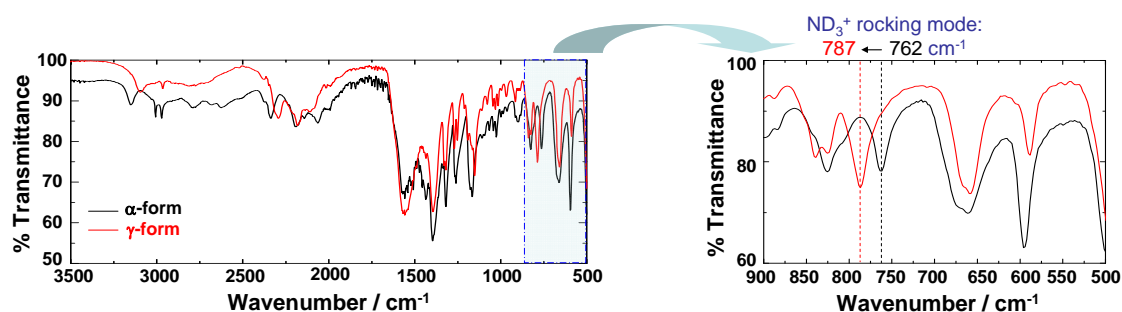


Figure 4.9 IR spectra of α - and γ -forms of glycine crystal.

図 4.10a (1)に、グリシン過飽和溶液に直線偏光のレーザーを照射した時の生成結晶の結晶相に対するレーザー光強度依存性を示した。各強度にて10回実験を行い、 γ 結晶が得られた確率を示している。レーザー強度の上昇に伴い、 γ 形の生成確率が上昇し、1.3 Wのとき最高確率40%を示した。さらに強度を強くすると、1.4 Wでは再び γ 形の生成確率は30%へと低下し、全体としてベル型の生成確率を示した。この結果は、光圧と局所的な温度上昇という二つの要因によって定性的に説明することができる(図 4.10b)。式 1.1に示す通り、光圧は光強度に対して比例して大きくなる。加えて、集合体形成においては、図 4.10cに示す光圧ポテンシャルの動的変化を考慮する必要がある。図 4.10c (1), (2)のように、クラスター一つを捕捉する場合、形成される光圧ポテンシャルは式 1.3で表されるように、光強度に比例する。そこに次のクラスターが捕捉されると、捕捉用レーザーは二つのクラスターと相互作用するためポテンシャルは深くなる(図 4.10c (3))。ポテンシャルが深くなるほど、ブラウン運動に抗ってクラスターが捕捉されている状態が長くなり、次のクラスターが捕捉される確率が高くなる。このように光圧ポテンシャルは動的に変化するため、クラスター単体に働く光圧は強度に比例するが、集光点内の濃度は強度に対して非線形に上昇すると考えられる(図 4.10b (1)上)。光圧によるグリシン液状クラスターの光捕捉と同時に、光吸収による温度上昇を考慮する必要がある。2.3節で述べたように、グリシン分子は捕捉用レーザー波長(1064 nm)において、重水分子に比べて遥かに大きいモル吸光係数をもつため、温度上昇は主にグリシン分子によって引き起こされる。レーザー強度に対して非線形に高くなるグリシン分子濃度に比例して温度上昇は誘起される。それと同時に溶液中への熱拡散も起こり、温度上昇の影響は熱拡散に打ち勝つことができるあるレーザー強度以上になると、顕著に表れてくると考えられる(図 4.10b (1)下)。次に、これら2つの因子を考慮した集光点における飽和度の変化を考える。光圧によるグリシンクラスターの光捕捉は飽和度の上昇を誘起する一方、温度上昇は飽和度を低下させる(図 4.10b (2))。結果として、飽和度はレーザー強度に対してベル型の分布をとる(図 4.10b (3))。上述のように、高い飽和度を有する領域からは熱力学的に最安定な γ 形が形成しやすくなり、この飽和度の分布に対応して γ 結晶の生成確率が得られたと考えている。

ここで、固定された実験条件において、 γ 形の生成確率の最大値が100%に達しなかった理由を考察する。集光スポットの飽和度は時間と共に変化して

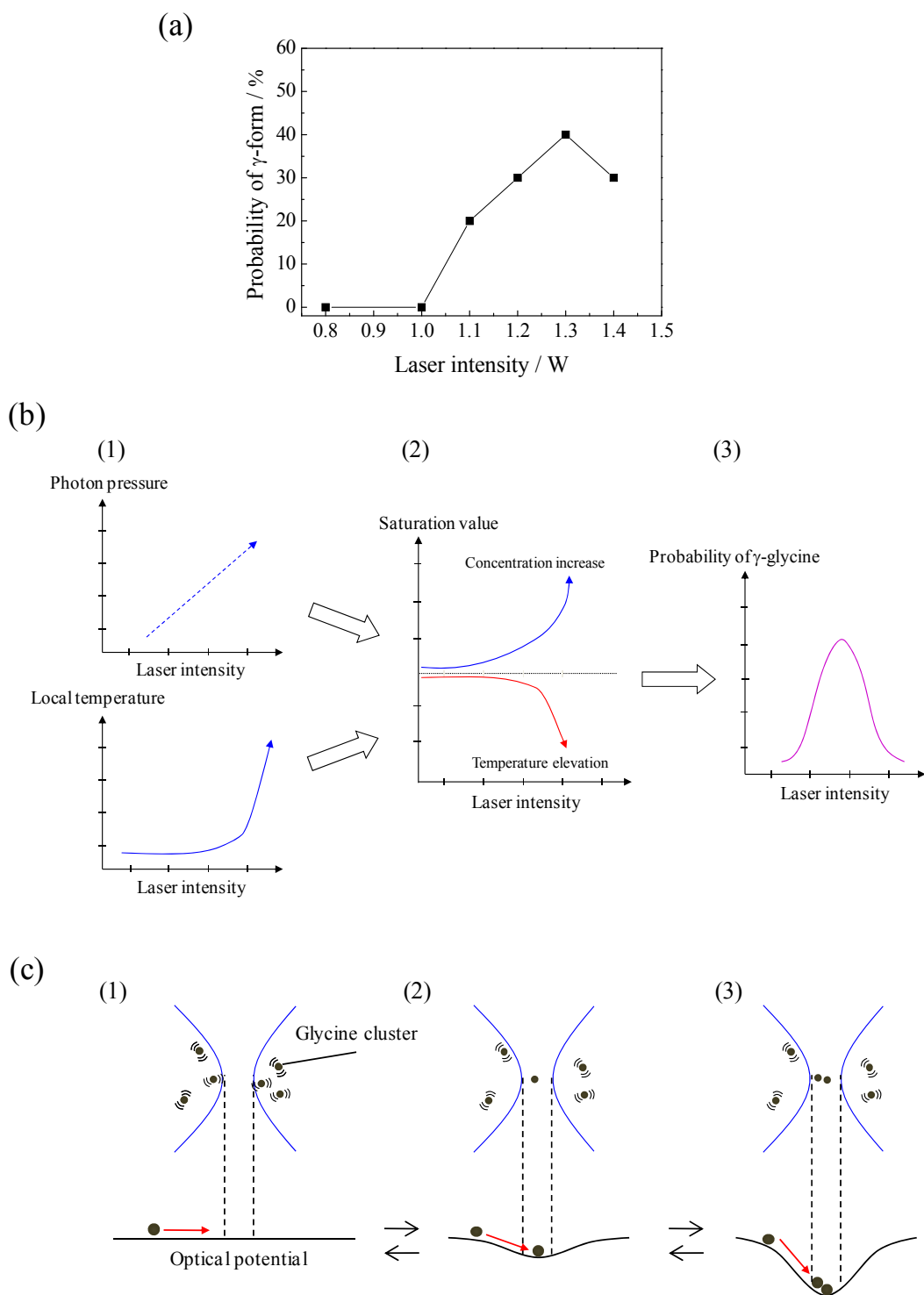


Figure 4.10 (a) Laser power dependence of the probability of γ -glycine preparation induced by photon pressure of linearly and circularly polarized CW NIR laser beam and (b) a bell-shaped curve of the multiplication of two effects; photon pressure and local temperature elevation. (c) Schematic diagram of optical potential evolution.

おり、熱力学的に安定な γ 形の結晶核生成と、速度論的に優勢な α 形の結晶核生成が常に競争的に起こっていると考えられる。十分に飽和度が上昇する前に結晶化が誘起された場合は、速度論的に早く達成される α 形が生成する。そのため、最も高い γ グリシン結晶化確率を示した1.3 Wにおいても、100%には達せず40%に留まったと推測される。

次に、結晶相変化に対する偏光依存性について述べる。図4.10a(2)にグリシン過飽和溶液に円偏光のレーザーを照射した時の結晶相変化を示す。各強度10回実験を行い、 γ 結晶が得られた確率を示している。直線偏光レーザーを照射した場合と同様に、円偏光レーザーを照射した場合も、レーザー強度に対してベル型の分布を示した。レーザー強度が高くなるにつれて、 γ 形の生成確率は高くなり、1.1 Wの時に最大となった。さらに強度が高くなると γ 形の生成確率は低下し、1.3 W以上では0%となった。このように、 γ 形が最も形成しやすいレーザー強度は、直線偏光に比べて0.2 W低くなった。

この偏光依存性は、図4.10bに示すような、光捕捉による局所的な濃度上昇と温度上昇に起因した飽和度の変化により説明することができる。MyersonらのSAXSの結果を基にすると、グリシンは中性水溶液中で双性イオンの静電相互作用によりダイマー形の構造をとり、それらが弱い相互作用を有しながら液状クラスターを構成する[23]。一方、Garetzらは、グリシンのダイマー構造はディスク状の分極率の分布を有しており、円偏光照射場の方が直線偏光場よりも、より安定化されることを報告している[24]。これらの結果は、グリシン液状クラスターを光捕捉する場合、円偏光の方が深いポテンシャルが形成されることを示唆している。しかしながら、ダイマー1ユニットに対してこのような偏光による違いはごく僅かであり、この違いが直接0.2 Wの差を生み出すことはできないと考えられる。そこで、図4.10cに示した光圧ポテンシャルの動的な変化に注目する。クラスターの光捕捉による集合体形成は、動的なポテンシャル場の成長が重要となる。ポテンシャルが深いほど、ブラウン運動に抗ってクラスターが捕捉されている状態が長くなり、次のクラスターが捕捉される確率が高くなる。次のクラスターが捕捉されるとポテンシャルが深くなり、より安定な光捕捉が達成され、さらに次のクラスターが捕捉される確率が高くなる。このように、ポテンシャルの差は、光捕捉によりポテンシャルが成長して深くなっていく確率として作用するため、その差が僅かな場合においても、集合体形成過程においては非線形的にその効果が増強されて表れてくると考えられる。結果として、図4.10bに示すように、

円偏光の方が濃度上昇や温度上昇が直線偏光に比べて低強度で達成され、図 4.10a (2) のような γ 結晶生成確率が得られたと考察している。

次に、濃度依存性について述べる。図 4.11 に各濃度の結晶相変化を示す。各強度において 10 サンプル実験を行い、 γ 結晶が得られた確率を示している。図から明らかなように、生成する結晶相は初期濃度に強く依存していることが分かる。 γ 結晶の生成を議論するためには、上述したクラスターの光捕捉と動的な光圧ポテンシャルの成長及び温度上昇により決定される飽和度の変化の他に、集光点内に形成された高濃度領域でのレーザーの偏光に依存した分子配列変化を考慮する必要がある。4.3 節で述べた液滴のラマンスペクトルにおける、捕捉用レーザーの偏光依存性は、本現象の存在を強く支持している。集光スポット内で形成される集合体の分子配列が偏光に依存して変化すると、最終的に形成される結晶相も変わると考えられる。これらの現象は常に速度論的に比較考察する必要がある、捕捉用レーザーの強度や偏光、初期濃度に依存して支配的となる効果に変化し、図 4.11 のような結果をもたらしたと考える必要がある。例えば、過飽和溶液の場合、過渡的に生成するクラスターは小さく、集光点における濃度上昇は過飽和溶液の場合に比べて極端に遅い。実際、結晶化に要する時間は過飽和溶液では数分だが、不飽和では 5 分以上であり、1.0 W 以下では 30 分間で結晶化が見られない場合も多く見られた。このような遅い濃度上昇過程では、ある一定の強度以上のレーザーを照射すると、その光圧場において最安定な分子配列への構造変化が効果的に起こると考えられる。過飽和溶液のような速い濃度上昇過程においても、分子配列変化を完全に無視することはできないが、その効果は相対的に低いと考えられる。図 4.11c に示すように、不飽和溶液への 1.3 W での直線偏光照射において、90% という高い γ 結晶の生成が実現できたのは、飽和度、そして分子配列の両方の観点から、共に γ 相の生成が有利な条件が達成されたためであると考えている。

4.5 不飽和グリシン溶液における結晶化と成長・溶解

本節では、これまで述べてきた濃度よりもさらに低い濃度のグリシン溶液において観察された、光圧の高いポテンシャルを示す興味深い結晶化挙動について述べる。図 4.12 に、試料として飽和度 50% のグリシン溶液を使用し、直線偏光の捕捉用レーザーを 1.1 W の強度で集光した時に観察される典型的

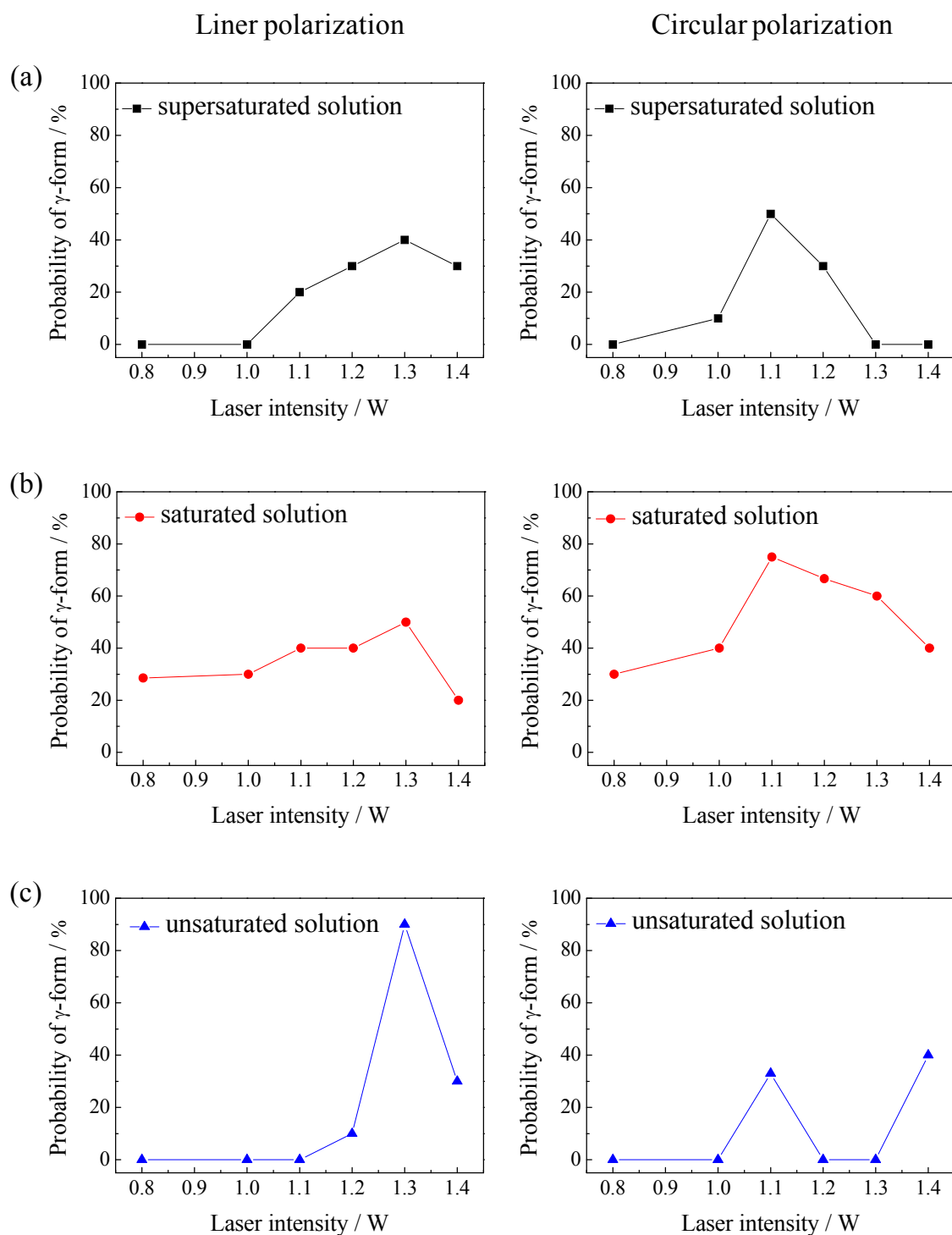


Figure 4.11 Laser power dependence of the probability of γ -glycine preparation induced by the photon pressure of the linearly and circularly polarized CW NIR laser beam. Results in supersaturated, saturated, and unsaturated glycine solutions are shown.

な結晶化挙動を示す。レーザー照射を始めて 415 秒経過すると、上述と同様に集光点から結晶化が観察された。さらにレーザーを照射すると結晶は成長し、450 秒では図 4.12a に示すように 30 μm 程度まで成長した。そのままレーザーを照射し続けると、突然結晶は溶解し始め、4 秒後には EMCCD カメラを通して観察されなくなった (図 4.12b)。さらにレーザーを照射すると、図 4.12c に示すように再び結晶が確認された。その後もレーザーを照射することによって、結晶成長と溶解をランダムに繰り返す様子が観察された。次に、結晶の生成後に捕捉用レーザーを切ると、結晶は速やかに溶解した (図 4.12d, e)。ここで注目すべき点は、最初の結晶成長過程である。一般的な光圧の実験では、対象物を捕捉することにより集光点のみ濃度が上昇し、集光スポットサイズの大きさに集合体が形成される。もし、本実験においても本現象が適用されるならば、集光点以外の領域は不飽和であることから、結晶の大きさは集光スポットサイズとほぼ同様の大きさにまでしか成長できないはずである。このグリシン結晶の成長挙動は、結晶が析出する直前に集光点近傍において広い範囲でグリシンクラスターの高濃度領域が形成していることを強く示唆している。

本実験におけるレーザー照射による溶媒の蒸発量を調べるために、照射前後の液面高さを変位計により測定した。その結果、400 秒のレーザー照射により 7%の溶媒が蒸発していることが明らかとなった。このことから、レーザ

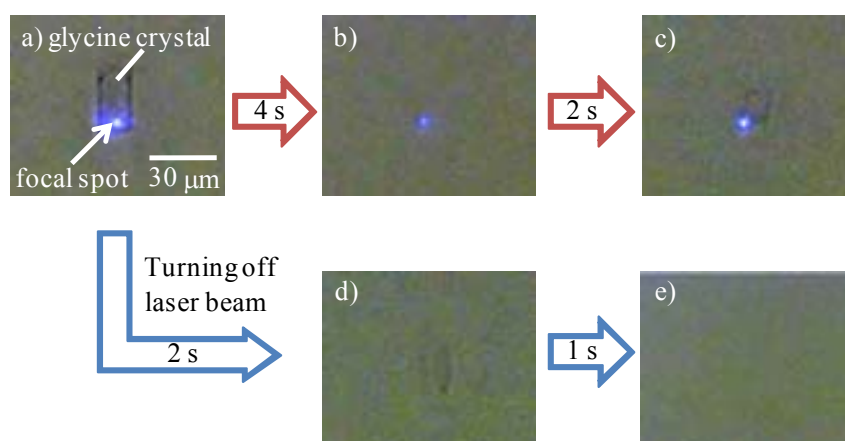


Figure 4.12 CCD images of the repetitive manner of (a) crystallization, (b) dissolution, and (c) crystal regrowth induced by laser irradiation, and those of the disappearance of the crystal at (d) 2 and (e) 3 sec after turning off the laser beam.

一照射後の飽和度は約 59%と計算され、溶液全体としてはレーザー照射後も不飽和状態であることが確認された。本結果は、不飽和溶液に観察された結晶化挙動は単純な溶媒蒸発ではなく、光圧によるグリシנקラスターの光捕捉によるものであることを示している。

4.6 まとめ

集光レーザービームの光圧を用いて作製したグリシンの高濃度液滴や結晶化及び相変化に対する初期溶液濃度、及び捕捉用レーザーの偏光や強度依存性について調べた。定常的なクラスターの存在が期待されない不飽和溶液からも液滴形成や結晶化が誘起されることを確認した。溶液内での濃度揺らぎによって過渡的に生成した液状クラスターに加え、光圧によって形成したクラスターが、レーザーと相互作用することにより集光点に捕捉され、液滴形成や結晶化が達成されたと考察した。液滴は、レーザー強度が高くなるにつれて液滴表面に働く光圧により気相側に引っ張られ、縦に細長くなることを見出した。このような一連の液滴形成過程において、光圧は液状クラスターに働くミクロスケールでの力から、液滴の形状変化を誘起するマクロスケールでの力へと変化していくことを実証した。結晶化については、各種実験パラメーターに依存して、得られる結晶の多形が異なることを見出した。この変化は、次に示す3つの効果、(1) グリシנקラスターの光捕捉による偏光に依存した濃度上昇、(2) 光吸収による集光点での温度上昇、(3) 偏光に依存した分子配列変化、が競合することにより決定されたと考察した。このように、光圧による液状クラスターの形成及びそれらの光捕捉を通して、結晶内の分子配列が制御可能であることを明らかにし、光圧の高いポテンシャルを示した。

参考文献

- [1] T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara: *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1480.
- [2] Y. C. Chang, A. S. Myerson: *AIChE J.* **1986**, *32*, 1567.
- [3] Y. C. Chang, A. S. Myerson: *AIChE J.* **1987**, *33*, 697.
- [4] R. M. Ginde, A. S. Myerson: *J. Cryst. Growth* **1990**, *99*, 1048.
- [5] R. M. Ginde, A. S. Myerson: *J. Cryst. Growth* **1992**, *116*, 41.
- [6] H. S. Na, S. Arnold, A. S. Myerson: *J. Cryst. Growth* **1994**, *139*, 104.
- [7] S. Chattopadhyay, D. Erdemir, J. M. B. Evans, J. Ilavsky, H. Amenitsch, C. U. Segre, A. S. Myerson: *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 523.
- [8] Y. Tsuboi, T. Shoji, N. Kitamura: *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5589.
- [9] S. Toyouchi, S. Kajimoto, H. Fukumura, K. Alexander, H. Dirk-Peter: *2010年光化学討論会講演要旨集*, P. 309.
- [10] M. A. Osborne, S. Balasubramanian, W. S. Furey, D. Klenerman: *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3160.
- [11] G. Chirico, C. Fumagalli, G. Baldini: *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2508.
- [12] C. Hosokawa, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *Phys. Rev. E* **2004**, *70*, 061410.
- [13] W. Singer, T. A. Nieminen, N. R. Heckenberg, H. Rubinsztein-Dunlop: *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 011916.
- [14] A. Ashkin, J. M. Dziedzic: *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *30*, 139.
- [15] K. Furic, V. Mohacek, M. Bonifacica, I. Stefanic: *J. Mol. Struct.* **1992**, *267*, 39.
- [16] K. Srinivasan: *J. Cryst. Growth* **2008**, *311*, 156.
- [17] Y. Iitaka: *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 1.
- [18] X. Yang, J. Lu, X. J. Wang, C. B. Ching: *J. Cryst. Growth* **2008**, *310*, 604.
- [19] T. Balakrishnan, R. R. Babu, K. Ramamurthi: *Spectrochim. Acta A* **2008**, *69*, 1114.
- [20] M. N. Bhat, S. M. Dharmaprakash: *J. Cryst. Growth* **2002**, *242*, 245.
- [21] G. He, V. Bhamidi, S. R. Wilson, R. B. H. Tan, P. J. A. Kenis, C. F. Zukoski: *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1746.
- [22] A. Dawson, D. R. Allan, S. A. Belmonte, S. J. Clark, W. I. F. David, P. A. McGregor, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer: *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1415.

- [23] S. Chattopadhyay, D. Erdemir, J. M. B. Evans, J. Ilavsky, H. Amenitsch, C. U. Segre, A. S. Myerson: *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 523.
- [24] B. A. Garetz, J. Matic, A. S. Myerson: *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 175501.

第 5 章

集光レーザービームの光圧による単一高濃度液滴の操作

5.1 緒言

第 3 章において、グリシン過飽和重水溶液の液膜に集光レーザービームを作用させると、初期溶液よりも約 2 倍濃度の高いミリメートルサイズの単一高濃度液滴が形成することを述べた。この高濃度液滴形成は、別の視点では、溶液中にブラウン運動によりランダムに分散している分子またはクラスターを、光照射により特定の場所に集めることができる技術ととらえることもできる。そのため、本液滴を自在に空間操作することができれば、溶液中の分子またはクラスターをミリメートルサイズで集め、任意の場所に輸送することが可能となる。

光トラッピングを用いた操作技術（レーザーマニピュレーション）は、ナノからマイクロメートルサイズの物体を対象として、様々な手法が提案されている。Sasaki らは、粒子の捕捉位置の制御を目的として、捕捉用レーザーをコンピューター制御の電動ミラーで走査し、任意のパターンを繰り返し描画することにより、マイクロメートルサイズの微粒子を配列させる光マニピュレーション技術を開発した[1-3]。Ito らは、80 nm の金ナノ粒子を一粒捕捉し、基板上への固定を繰り返すことにより、溶液中での金ナノ粒子のパターニングに成功している[4]。さらに近年、回折光学素子（DOE; Diffractive Optical Element）、空間光変調器（SLM; Spatial Light Modulator）などの光変調デバイスの発展に伴い、レーザー光の空間プロファイルの直接制御による複雑な操作が可能となってきている[5-9]。

本章では、形成したミリメートルサイズの高濃度液滴の外側に集光レーザービームを作用させることにより、ミリメートルスケールでの液滴操作を行った結果について述べる。操作過程を、直接観察及び液面高さ測定により明

らかにし、そのメカニズムを光圧による光捕捉と対流による物質輸送の観点から考察する。

5.2 グリシンの単一高濃度液滴の操作

本節では、グリシン過飽和重水溶液に 1.1 W の直線偏光の捕捉用レーザーを照射することにより形成されるミリメートルサイズの単一高濃度液滴の操作について述べる。液滴形成における実験条件は 3.2 節と同じである。グリシン溶液 40 μl を親水化処理したカバーガラスに滴下して液膜を作製し、固液界面に捕捉用レーザーを 300 秒間集光した。液滴移動過程の観察は、レーザーの光軸の液面高さ測定と CCD カメラによる直接観察により行った。変位計のサンプリングレートは 100 Hz に設定した。レーザー照射前後の CCD 像を図 5.1 に示す。レーザー照射前は、溶液とカバーガラスを通して対物レンズの上部のみが観察されたが、照射後は幅約 5 mm の液滴が形成していることが分かる。変位計により、液滴の高さは 170 μm であると見積られた。第 3 章で記述したとおり、この液滴は初期の過飽和溶液に比べて約 2 倍濃度が高い。

生成した液滴の外側に集光位置を移動させるために、コンピューター制御の電動顕微鏡ステージを速度 5 mm/sec で 5 mm 動かした。この距離は、本実験システムで動かすことができる最大の距離である。ステージ移動時の CCD 像と模式図、捕捉用レーザーの光軸における液面高さ変化を図 5.2 に示す。図 5.2c の横軸は、図 5.2a との比較のため左右逆に示している。ステージの移動速度は 5 mm/sec なので 0.1 秒は 500 μm に相当する。図 5.2a に示すように、ステージ移動中、液滴は元の位置に留まっていた。3.2 節で記述したように、液滴は凸面形状であり、周辺溶液とは厚さ数 μm の非常に薄い液膜で隔てられている (図 5.2b)。そのため、図 5.2c に示す液面高さ測定では、それらの形状を反映した値が得られた。液滴の中心から離れるにつれて液面

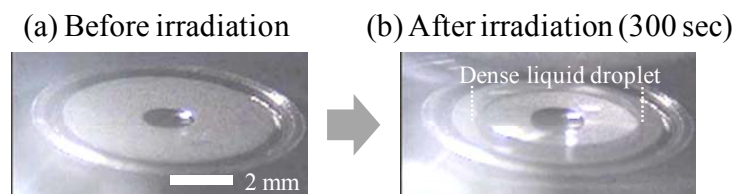


Figure 5.1 CCD images of the solution thin film (a) before and (b) after laser irradiation for 300 sec.

は低下し、液滴のエッジ部分では数 μm に達した (図 5.2c (1)-(2))。その後、厚さ数 μm の液膜が 0.5 から 0.7 秒の約 0.2 秒間 (幅 1 mm に対応) 続いた後、次第に液面は高くなった (図 5.2c (2)-(3))。この結果は、図 3.3 で示した液滴プロファイル測定の結果と良く一致している。液面の勾配が高くなると、反射光強度が低下するため、液滴のエッジ付近では、液面高さを測定することができなかった。図 5.2c の灰色の部分、その領域を示している。図 3.3 のように、変位計を動かしてプロファイルを測定した場合は、このような顕著な測定エラーは観察されなかった。これは、集光点を移動している過程で液滴が捕捉用レーザーの光路から外れていくため、温度上昇による表

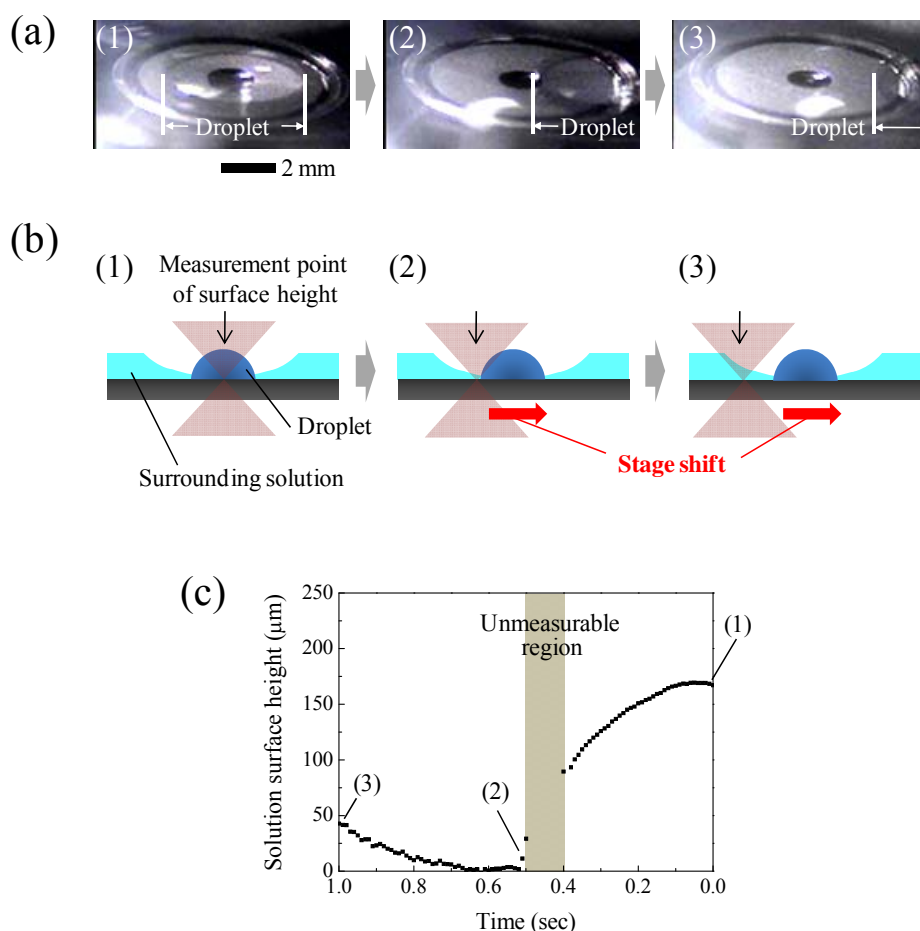


Figure 5.2 (a) CCD images and (b) schematic illustrations during the stage shift. (c) Surface height change at the focal axis during the stage shift, where x-axis is indicated in reverse for comparison with (a) and 0.1 sec corresponds to 500 μm according to the shift speed. The height (1)-(3) in the graph correspond to images (1)-(3) in (a).

面張力の低下が抑制され、液滴が細長く変形し、さらなる液面の高勾配化に伴う反射光強度の低下が誘起されたことに起因していると考えている。

次に、電動顕微鏡ステージを動かし、液滴の中心から 5 mm 離れた位置に集光レーザービームを作用させた後の液滴の挙動を図 5.3 に示す。液滴は、第 3 章で記述したとおり、レーザー非照射の条件下においても、数十秒以上安定に存在することができるため、図 5.3a (1) のようにレーザーの光軸が液滴から離れても消えることはない。図 5.3b (1) に示すように、レーザー照射前の液面高さは 45 μm であった。その後、レーザーを照射すると液面は低下し始めた。レーザー照射数秒後には、液面が 10 μm 程度まで低下し、同時に液滴が集光点に向かって動き始めた。液滴は次第に集光スポットに近づいていき、液滴のエッジが集光スポットに到達した (図 5.3a (2)-(3))。この移動の間、液面高さは 10 μm 程度であった。その後も液滴は動き続け、液滴の中心が捕捉用レーザーの光軸に一致すると、その移動は停止した (図 5.3a (3)-(4))。液滴のエッジ部分は液面の高い勾配により測定することができなかったが、その後は凸面形状を反映した液面高さ変化が観察された (図 5.3b (3)-(4))。液面高さが元の液滴高さである 170 μm に達する時間は 27 秒であ

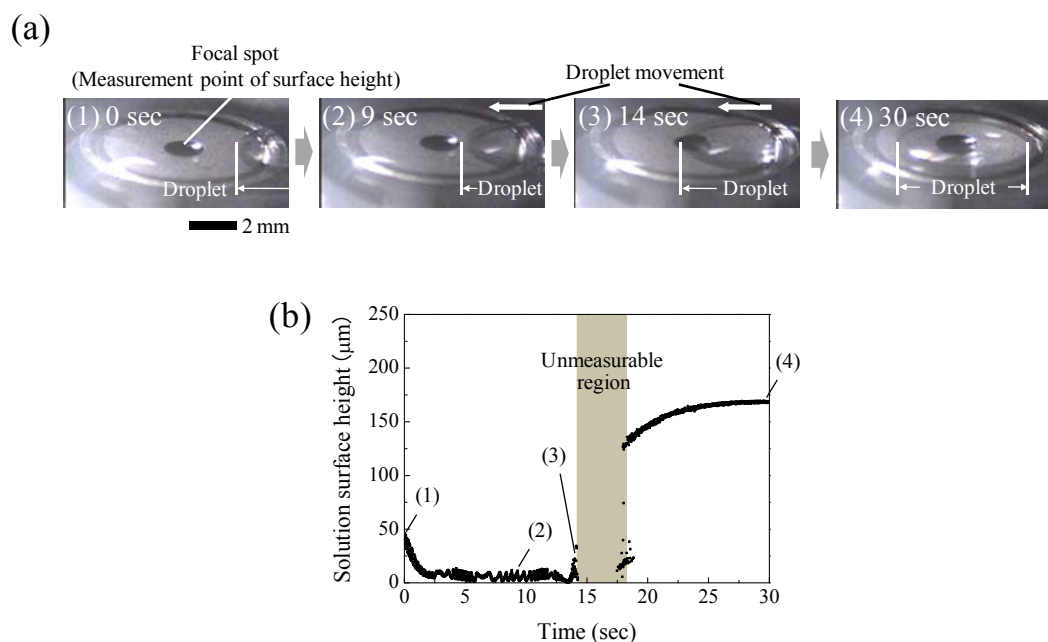


Figure 5.3 (a) CCD images and (b) surface height change at the focal axis during the droplet motion. (1), (2), (3), and (4) in each part correspond to 5, 10, 15, and 30 sec later after starting the laser irradiation to the outside of the droplet.

った。すなわち、平均移動速度 0.185 mm/sec で高濃度液滴を操作することに成功した。レーザーを切った後しばらくすると液滴は消えて元の溶液に戻る。液滴操作を通して大量の分子及びクラスターを特定の場所に輸送することが可能である。この技術は常温溶液中でのミリメートルスケールでの分子操作とみなすことができる。

5.3 単一高濃度液滴の輸送メカニズム

上述した液滴移動のメカニズムを考える上で、下記の2種類の因子を考える必要がある。一つ目は、グリシン液状クラスターの光捕捉による液滴成長である（図 5.4）。液滴の外側に集光レーザービームを作用させた時、必ず数秒のタイムラグがあってから液滴が集光点に向かって動き始める。このタイムラグは、液面が低下するのに要する時間である。この液面低下過程は、3.4 節で記述した液滴形成の初期過程と非常に類似している。ここで、液滴の外部にレーザーを集光した時、液面低下の後に集光点から新しい液滴が形成されなかったことに注目する。すなわち、本来高濃度液滴形成に使用されるべき溶質が、すでに生成した液滴の成長に使われていることを意味している。この挙動は、2009年に報告されたレーザー誘起グリシン結晶成長の挙動と良く似ている[10]。論文によると、自発的に形成したグリシン結晶の周辺にレーザー光を集光すると、集光点からの新しい結晶形成は観察されず、代わりに近傍にある結晶の成長が誘起される。レーザー照射によりクラスターの光捕捉をトリガーとして結晶周辺に高濃度領域が形成されるが、結晶化が誘起される前に溶質が結晶成長に使用されることを示している。系全体の化学平衡から、結晶成長に使われたグリシン分子は、その結晶自体または周辺

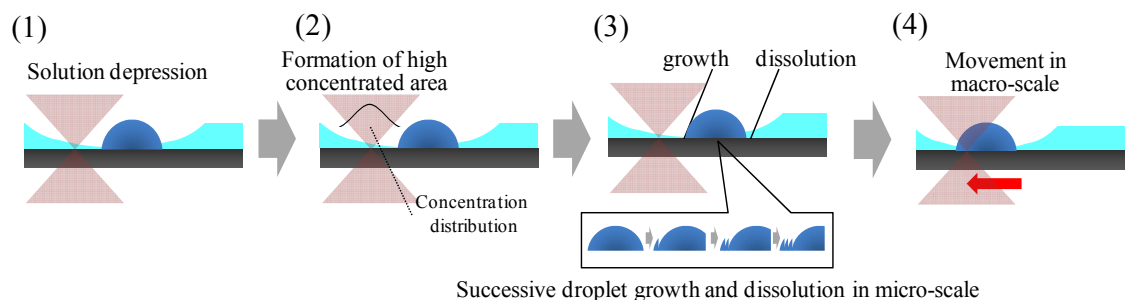


Figure 5.4 Mechanism of droplet transportation due to successive droplet growth and dissolution in micro-scale.

の結晶から補償され、結晶溶解も同時に誘起される。このように、レーザー照射によりオストワルト成長が誘起されることが報告されている。ここで再び液滴移動について考える。液滴外部に集光レーザービームを作用させると、まず温度上昇に起因した液面低下が観察される（図 5.4 (1)）。この過程は、液滴形成の初期過程と非常によく似ており、クラスターの効率的な光捕捉により集光点周辺に高濃度な領域が形成されると考えられる。図 3.3 においてレーザー照射 30 秒後に直径約 4 mm の凸面状の液滴が生成したことを考慮に入れると、高濃度領域は集光点を中心とした数 mm の領域に広がっていると推測される（図 5.4 (2)）。液滴は、この領域内の溶質を使用して、集光軸に向かって成長すると考えられる（図 5.4 (3)）。一方、集光点から離れた側の液滴部分は、成長に使われたグリシン分子を補償するために溶解すると考えられる。このような、ミクロスケールでの連続的な液滴の成長と溶解が、マクロスケールでは液滴が集光点に向かって移動しているように見えていると考察している（図 5.4 (4)）。液滴操作は、集光点でのクラスターの光捕捉が、ミリメートルサイズの液滴移動の駆動力となっており、上述した液滴形成や結晶化と同様にミクロな領域でのトリガーがマクロな領域の変化を達成したと言える。

二つ目は、表面張力の変化に基づく対流の効果である。集光レーザービームを液滴の外側に作用させた後、数秒間液面が低下し、液滴の移動が始まることを述べた。3.4 節で議論したように、液面低下は表面張力の不均一な分布によって引き起こされる。そしてそれは同時に、マランゴニ対流も誘起する。マランゴニ対流は流体を動かす駆動力になることが報告されている [11-13]。例えば Baigl らは、光によって誘起した表面張力勾配を利用して、

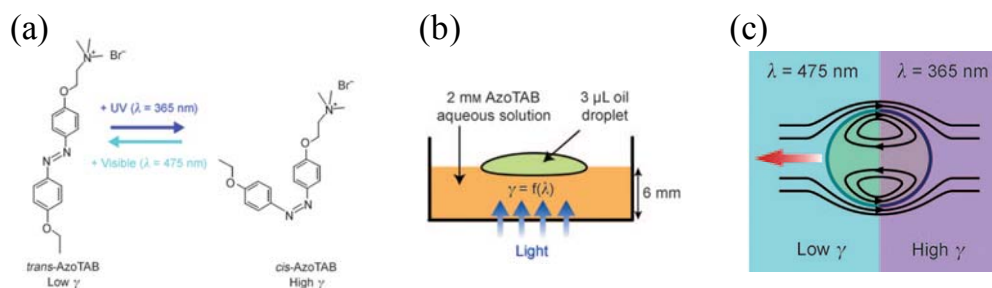


Figure 5.5 (a) Structure of photochromic molecules, (b) representation of the experimental system of laser irradiation to an oil droplet (side view), and (c) principle of the chromocapillary effect (top view) reported in Ref. 13.

水溶液の上に浮いた油滴を操作することに成功している（図 5.5）。水溶液はフォトクロミック性の界面活性剤を含んでおり、光を照射した部分のみが異性化を起こす（図 5.5a, b）。結果として、油滴周辺の表面張力を変化させることができる。この表面張力勾配は、油滴の外側では表面張力の高い方向への対流を誘起する。一方、液滴内部には循環型の対流が発生し、油滴は表面張力の低い方向へ動く（図 5.5c）。彼らは、フォトクロミック分子を用いて表面張力勾配を誘起したので、この対流をクロモキャピラリー効果（chromocapillary effect）と呼んでいる。本実験では、光吸収による温度上昇が表面張力勾配を誘起し、そのサーモキャピラリー効果が重要な役割を果たしていると考えられる。図 5.6a に液滴の外側にレーザー光を集光した時の温度分布と表面張力分布を示す。温度上昇は溶液の光吸収に起因するため、集光点が最大になるような分布が形成される。一方、表面張力は温度上昇と共に低下するため、温度勾配を反映した負の勾配が形成される。液面の分子は高い表面張力を有する方向へ引っ張られるため、液面では表面張力の低い領域から高い領域へ向かう対流が発生する（図 5.6b）。一方、対流は溶液中を循環しているため、集光点から遠ざかるように発生した表面での対流は、液中では集光点へ向かう対流となる。この対流が、集光点へ向かう物質輸送の原因である。この集光点へ向かう対流が液滴移動の第二の駆動力であると考察している。対流による液滴操作の場合においても、集光点での光吸収によって生じた温度上昇が周辺に広がり、ミリメートルサイズの液滴の、ミリメートルスケールでの移動の駆動力となった考えることができる。すなわち、マイクロな領域でのトリガーがマクロな領域の変化として観察される現象であると言える。

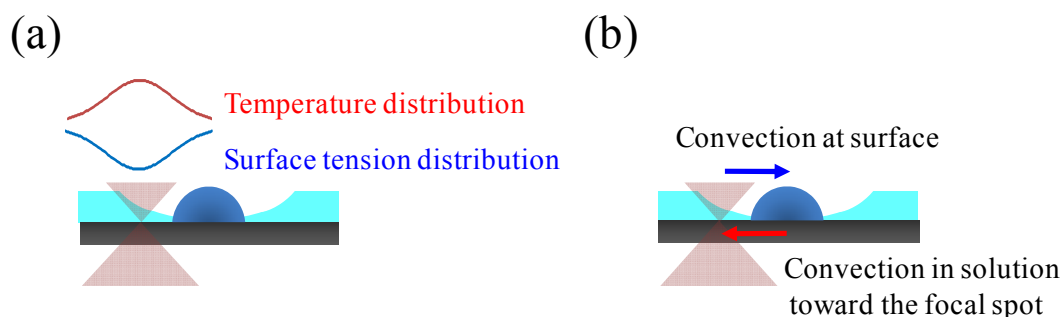


Figure 5.6 Schematic illustrations of (a) temperature and surface tension distribution and (b) convection flow at surface and in solution.

表面張力の分布による対流が、液滴移動において重要な因子であることを実証するために、以下のような実験を行った。生成した液滴をガラス基板のエッジ近くに移動させ、その後捕捉用レーザーを遮断した。その時の挙動を図 5.7 に示す。レーザーを切ると、再び液滴は基板上を動き始めた。そして、しばらくして消えた。これは液滴周辺の溶液がカバーガラス端の影響を受け、表面張力の分布が変化し、対流が発生したためであると考えられる。この結果は、表面張力の不均一な分布によって生じたマランゴニ対流が、グリシン高濃度液滴の移動の駆動力になりうることを意味しており、対流による液滴移動メカニズムを支持している。

上述のように液滴移動の駆動力として光圧による光捕捉と対流を提案した。移動中の液滴形状は、液滴がレーザーの光路内にいる場合と、光路外にいる場合で明らかに異なっており、さらには液滴が光路外にいる場合、より平たい形状をしているように見える。この事実は、集光点と液滴との位置関係により、移動の駆動力が異なることを示唆している。近年、光トラッピング下での対流を可視化する新規イメージング手法が提案されており [14]、そのような手法と統合することにより、液滴移動のメカニズムの詳細が明らかになると期待される。

5.4 まとめ

本章では、集光レーザービームをミリメートルサイズのグリシン高濃度液滴の外側に作用させることによって誘起される、ミリメートルスケールでの液滴操作について述べた。液面高さ測定および直接観察により液滴移動過程

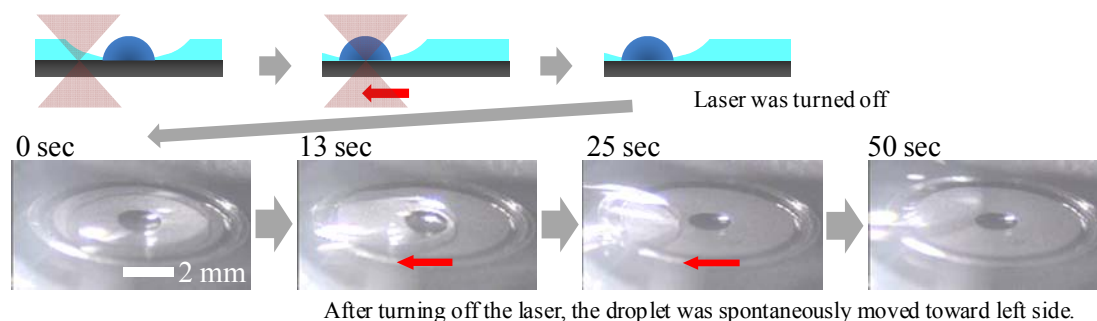


Figure 5.7 CCD images of the solution film after turning off the laser beam near the edge of a cover glass.

を調べた。捕捉用レーザーを照射すると、集光点において液面低下が起こった後に、液滴は焦点に向かって動き始めた。液滴の中心がレーザーの光軸に一致すると移動は止まり、液滴を任意に操作することができることを明らかにした。捕捉用レーザーを切った後、しばらくすると液滴は消えて元の溶液に戻るため、この技術は常温溶液中でのミリメートルスケールでの分子・クラスター操作とみなすことができる。液滴移動のメカニズムを、集光点でのクラスターの光捕捉がトリガーとなった連続的な成長と溶解、およびマランゴニ対流による物質輸送の観点から議論した。どちらのメカニズムにおいても、ミクロな領域でのトリガーが、10億倍以上の体積でのマクロな領域の変化として観察される点は非常に興味深い。

参考文献

- [1] H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, H. Masuhara: *Chem. Lett.* **1991**, *20*, 469.
- [2] K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30*, L907.
- [3] K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 1463.
- [4] S. Ito, H. Yoshikawa, H. Masuhara: *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 482.
- [5] J. Liesener, M. Reicherter, T. Haist, and H. J. Tiziani: *Opt. Comm.* **2000**, *185*, 77.
- [6] E. R. Dufresne, G. C. Spalding, M. T. Dearing, S. A. Sheets, D. G. Grier: *Rev. Sci. Instr.* **2001**, *72*, 1810.
- [7] J. E. Curtis, B. A. Koss, D. G. Grier: *Opt. Comm.* **2002**, *207*, 169.
- [8] P. J. Rodrigo, V. R. Daria, J. Glückstad: *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 74103.
- [9] D. G. Grier: *Nature.* **2003**, *424*, 810.
- [10] T. Sugiyama, T. Adachi, H. Masuhara: *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 482.
- [11] N. O. Young, J. S. Goldstein, and M. J. Block: *J. Fluid Mech.* **1959**, *6*, 350.
- [12] J. Delville, M. R. S. Vincent, R. D. Schroll, H. Chraibi, B. Issenmann, R. Wunenburger, D. Lasseux, W. W. Zhang, E. Brasselet: *J. Opt. A: Pure and Appl. Opt.* **2009**, *11*, 034015.
- [13] A. Diguët, R. Guillermic, N. Magome, A. Saint-Jalmes, Y. Chen, K. Yoshikawa, D. Baigl: *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9445.
- [14] T. Uwada, T. Sugiyama, A. Miura, H. Masuhara: *Proc. of SPIE* **2010**, *7762*, 77620N.

第 6 章

総括

本論文では、強い分子間相互作用によって分子集合体（液状クラスター）を形成する有機低分子を捕捉対象物質とし、集光レーザービームの光圧により誘起される高濃度液滴の形成と結晶化及び相制御の新奇現象の実証に成功し、そのプロセスとメカニズムについて考察した。

以下に、本論文における研究成果について総括する。

第 3 章では、集光レーザービームの光圧をグリシン過飽和重水溶液の液膜の固液界面に作用させることにより誘起される、ミリメートルサイズの単一高濃度液滴の形成についてまとめた。液面高さ・プロファイル測定、及び液膜の直接観察により形成過程を調べた。形成した液滴は凸面状であり、また初期溶液と比較し 2 倍高い分子濃度を有することを明らかにした。生成プロセスについては、溶液の光吸収による局所的な温度上昇により、直径数ミリメートルに渡り液面が低下した後、凸面状の液滴が形成し、ミリメートルサイズにまで自然成長することを見出した。生成メカニズムについては、液面変形過程で誘起される対流が集光点に向かう物質輸送を増大させ、運ばれてきた液状クラスターが効率よく光捕捉され、異常な濃度上昇が起これ、その結果液-液相分離が誘起されたと考察した。光圧により集光範囲にのみ分子集合体形成が誘起される従来研究とは異なり、集光点よりも遥かに大きい新奇光誘起集合体の創成に成功した。

第 4 章では、集光レーザービームの光圧を用いて作製したグリシンの高濃度液滴や結晶に対する初期溶液濃度、及び捕捉用レーザーの偏光や強度依存性についてまとめた。定常的なクラスターの存在が期待されない不飽和溶液においても液滴形成や結晶化に成功した。溶液内での濃度揺らぎによって過渡的に生成した液状クラスターに加え、光圧によって形成したクラスターが、レーザー光と相互作用することにより集光点に捕捉され、液滴形成や結晶化

が達成されたと考察した。液滴は、レーザー強度が高くなるにつれて液滴表面に働く光圧により気相側に引っ張られ、細長くなることを見出した。結晶化については、実験パラメーターに依存して、得られる結晶の多形が異なることを見出した。この変化は、次に示す3つの効果、(1) グリシンクラスターの光捕捉による濃度上昇、(2) レーザー照射による集光点での温度上昇、(3) 偏光による分子配列変化、のバランスによって起こると考察した。このように、光圧による液状クラスターの形成及びそれらの光捕捉を通して、結晶内の分子配列が制御可能であることを明らかにした。

第5章では、集光レーザービームをミリメートルサイズのグリシン高濃度液滴の外側に作用させることによって誘起される、ミリメートルスケールでの液滴操作についてまとめた。捕捉用レーザーを照射すると、液滴は焦点に向かって動き始め、液滴の中心がレーザーの光軸に一致すると移動が止まり、液滴を任意の位置へ操作可能であることを明らかにした。液滴移動のメカニズムについては、集光点でのクラスターの光捕捉がトリガーとなった連続的な成長と溶解、及びマランゴニ対流による物質輸送の観点から考察した。本操作を常温溶液中でのミリメートルスケールで分子・クラスターを操作する新技術として位置付け、高濃度液滴の応用展開を示した。

以上のように、集光レーザービームの光圧を駆使することにより、マイクロメートルサイズの集光点における光捕捉がトリガーとなり、ミリメートルサイズの液滴の形成やその操作、結晶化や結晶相制御が達成できることを明らかにした。これは、集光点で誘起されるマイクロなトリガーから、最終的に10億倍以上の体積を有するミリメートルサイズのマクロな現象を引き起こすことができることを示している。本研究における成果は、光圧を用いた光科学における新しい研究コンセプトを提案するものであり、光圧によるレーザーナノプロセッシングという新技術の開拓にも繋がる事はもちろん、基礎科学としてのナノサイエンスの発展にも大きく貢献すると期待される。

業績リスト

本学位論文に関連する原著論文

(筆頭発表)

1. “Millimeter-Scale Dense Liquid Droplet Formation and Crystallization in Glycine Solution Induced by Photon Pressure”
Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
The Journal of Physical Chemistry Letters, **2010**, Vol. 1(9), pp. 1321-1325.
2. “Laser Formation and Manipulation of Single Millimeter Dense Liquid Droplet in Liquid Film”
Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
The Journal of Physical Chemistry C, in preparation.
3. “Single droplet formation and crystal growth in urea solution induced by laser trapping”
Ken-ichi Yuyama, Kei Ishiguro, Thitiporn Rungsimanon, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
Proceedings of SPIE, **2010**, Vol. 7762, pp. 776236 1-7.

(共同発表)

1. “Control of Crystal Polymorph of Glycine by Photon Pressure of a Focused Continuous Wave Near-Infrared Laser Beam”
Thitiporn Rungsimanon, Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata
The Journal of Physical Chemistry Letters, **2010**, Vol. 1(3), pp. 599-603.
2. “Crystallization in Unsaturated Glycine/D₂O Solution Achieved by Irradiating a Focused Continuous Wave Near Infrared Laser”
Thitiporn Rungsimanon, Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Hiroshi

Masuhara

Crystal Growth & Design, **2010**, vol.10, pp.4686-4688.

3. “Laser trapping assembling dynamics of molecules and proteins at surface and interface”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Thitiporn Rungsimanon, Ken-ichi Yuyama, Atsushi Miura, Jing-Ru Tu
Pure and Applied Chemistry, in print.

関連論文

1. “Nanoparticle preparation of quinacridone and β -carotene using near-infrared laser ablation of their crystals”
Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Tsuyoshi Asahi, Senichi Ryo, Isamu Oh, Hiroshi Masuhara
Applied Physics A, **2010**, vol.101, pp.591-596.

学術雑誌等又は商業誌における解説、総説

1. “グリシンの光圧捕捉結晶化と結晶成長制御”
杉山輝樹、柚山健一
化学工業、化学工業社、第60巻、第3号、P.9~13、2009年
2. “光放射圧によるグリシン高濃度液滴の形成”
柚山健一、杉山輝樹、増原宏
光アライアンス、日本工業社、(印刷中)

国際学会発表リスト

(筆頭発表)

1. “A single mm-sized droplet formation in glycine and urea solutions by photon pressure of a focused near-infrared laser beam”
Ken-ichi Yuyama, Kei Ishiguro, Thitiporn Rungsimanon, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
SPIE Optics+Photonics, August 1-5, 2010, San Diego (USA)
2. “The formation of millimeter scale liquid-like domain of glycine by a focused laser beam”
Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
The 1st NCTU-NAIST Workshop on Molecular/Nano Science, November 11-13, 2009, Hsinchu (Taiwan)
3. “Fabrication of organic nanocrystals by near-infrared laser ablation”
Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Tsuyoshi Asahi, Senichi Ryo, Isamu Oh, Hiroshi Masuhara
10th International Conference on Laser Ablation, November 22-27, 2009, Singapore (Singapore)
4. “Fabrication of various organic dye nanocrystals by laser ablation in poor solvents”
Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
The 8th GIST/NAIST Joint Symposium on Advanced Materials, November 26-27, 2008, Nara (Japan)

(共同発表)

1. “Laser trapping crystallization dynamics at surface and interface: glycine and nanoparticle solutions”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon, Takayuki Uwada, Atsushi Miura
XXIII IUPAC Symposium in Photochemistry, July 11-16, 2010, Ferrara (Italy)

2. “Control of crystal polymorph in laser trapping crystallization of glycine and L-alanine”
Teruki Sugiyama, Thitiporn Rungsimanon, Kei Ishiguro, Ken-ichi Yuyama, Hiroshi Masuhara
XXIII IUPAC Symposium in Photochemistry, July 11-16, 2010, Ferrara (Italy)
3. “Laser Trapping Crystallization and Polymorph Control of Glycine in Solution”
Hiroshi Masuhara, Thitirporn Rungsimanon, Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama
The 3rd Taiwan-Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photo Science, March 21-24, 2010, Hualien (Taiwan)
4. “Preparation and its rotation of a single L-alanine crystal in D₂O by photon pressure of a focused CW near infrared laser beam”
Kei Ishiguro, Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
The 1st NCTU-NAIST Workshop on Molecular/Nano Science, November 11-13, 2009, Hsinchu (Taiwan)
5. “Photon pressure-controlled crystal polymorphs of glycine depending on laser intensity and laser polarization”
Thitiporn Rungsimanon, Ken-ichi Yuyama, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara
The 1st NCTU-NAIST Workshop on Molecular/Nano Science, November 11-13, 2009, Hsinchu (Taiwan)
6. “Laser-Induced Crystallization and Crystal Growth of Amino Acids and Proteins in Solution”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon, Atsushi Miura, Takayuki Uwada, Anwar Usman
11th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science, November 8-11, 2009, Tokyo (Japan)

7. “Laser-Induced Crystallization and Crystal Growth: Exploration with Lasers into New Areas of Molecular Photoscience”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon
Wazapalooza, September 25-26, 2009, Chicago (USA)
8. “Spectroscopic and Imaging Study on Laser Trapping Dynamics and Crystallization of Amino Acids and Proteins in Solution”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon, Takayuki Uwada, Atsushi Miura
The 11th International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO’ 11), September 20-25, 2009, Beijing (China)
9. “Crystallization, Polymorphism Control and Crystal Growth of Glycine by Photon Pressure”
Teruki Sugiyama, Thitiporn Rungsimanon, Ken-ichi Yuyama, Hiroshi Masuhara
British Association for Crystal Growth Conference 2009, September 6-9, 2009, Bristol (UK)
10. “Crystallization and Crystal Growth of Amino Acids in Solution by Photon Pressure of a Focused CW Near Infrared Laser Beam”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon
X X IV International Conference on Photochemistry (ICP2009), July 19-24, 2009, Toledo (Spain)
11. “Novel Phenomena of Crystallization and Crystal Growth by Photon Pressure of a Focused CW Laser Beam”
Hiroshi Masuhara, Teruki Sugiyama, Ken-ichi Yuyama, Thitiporn Rungsimanon
237th ACS National Meeting, March 22-26, 2009, Salt Lake (USA)

セミナー

1. “Raman spectroscopic analysis of dense liquid droplet generated by photon pressure”
Ken-ichi Yuyama
The 2nd Workshop on Molecular/Nano Science, September 6, 2010, NAIST (NARA)
2. “A single mm-sized droplet formation in glycine and urea solutions by photon pressure of a focused near-infrared laser beam”
Ken-ichi Yuyama
Stephan Link and Christy Landes Lab., August 9, 2010, Rice University (USA)
3. “A single mm-sized droplet formation in glycine and urea solutions by photon pressure of a focused near-infrared laser beam”
Ken-ichi Yuyama
Paul Barbara Lab., August 6, 2010, The University of Texas at Austin (USA)

国内学会発表リスト

(筆頭発表)

1. “放射圧による不飽和溶液からのグリシン高濃度液滴の形成と結晶化”
柚山健一、Thitiporn Rungsimanon、杉山輝樹、増原宏
第 71 回応用物理学学会学術講演会、2010 年 9 月 14-17 日、長崎大 (長崎)
2. “光圧誘起グリシン高濃度液滴のラマンスペクトル解析”
柚山健一、Thitiporn Rungsimanon、杉山輝樹、増原宏
2010 年光化学討論会、2010 年 9 月 8-10 日、千葉大 (千葉)
3. “レーザーを駆使した新しい分子光科学の研究”
柚山健一
日本学術会議公開シンポジウム「先端フォトニクスの展望」、2010 年 4 月 9 日、日本学術会議講堂 (東京)
4. “集光レーザービームの光圧によるグリシン高濃度液滴の形成ダイナミクス”
柚山健一、杉山輝樹、増原宏
第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月 17-20 日、東海大 (神奈川)
5. “グリシンのレーザー捕捉結晶化における液面変形の定量的測定”
柚山健一、杉山輝樹、増原宏
第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月 9-11 日、富山大 (富山)
6. “近赤外レーザー光により誘起される光圧と液面変形にもとづくグリシンクラスタ集合体の形成”
柚山健一、杉山輝樹、増原宏
2009 年光化学討論会、2009 年 9 月 16-18 日、桐生市市民文化会館 (群馬)
7. “グリシンの光圧捕捉結晶化における液面変化の光干渉観察”
柚山健一、杉山輝樹、増原宏
第 56 回応用物理学関係連合講演会、2009 年 3 月 30 日-4 月 2 日、筑波大 (茨城)

(共同発表)

1. “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”
杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏
2010年光化学討論会、2010年9月8-10日、千葉大(千葉)
2. “Laser trapping assembly of supramolecular protein depending on focal positions and interfaces”
Jing-Ru TU、Atsushi MIURA、Takayuki UWADA、Ken-ichi YUYAMA、Teruki SUGIYAMA、Ichiro YAMASHITA、Hiroshi MASUHARA
2010年光化学討論会、2010年9月8-10日、千葉大(千葉)
3. “Laser Trapping Crystallization of L-Proline in Solution”
黄重維、三浦篤志、宇和田貴之、柚山健一、杉山輝樹、増原宏
2010年光化学討論会、2010年9月8-10日、千葉大(千葉)
4. “レーザー捕捉により気液界面に形成される巨大タンパク集合体: 形成ダイナミクスの顕微蛍光法による可視化”
三浦篤志、李依純、杜静如、宇和田貴之、柚山健一、杉山輝樹、佐野健一、山下一郎、増原宏
2010年光化学討論会、2010年9月8-10日、千葉大(千葉)
5. “レーザー捕捉結晶化(3): アラニンの結晶化挙動”
石黒慶、柚山健一、杉山輝樹、増原宏
日本化学会第90春季年会、3月26-29日、近畿大学(大阪)
6. “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”
杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏
日本化学会第90春季年会、3月26-29日、近畿大学(大阪)
7. “レーザー捕捉結晶化(1): レーザー光強度と偏光によるグリシン結晶多形の制御”
杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏
第18回有機結晶シンポジウム、2009年11月9-10日、東京大(東京)

8. “レーザー捕捉結晶化におけるグリシン結晶の多形制御”
杉山輝樹、Thitiporn Rungsimanon、柚山健一、増原宏
2009年光化学討論会、2009年9月16-18日、桐生市市民文化会館（群馬）
9. “グリシンの光圧結晶化におけるレーザー偏光依存性”
杉山輝樹、柚山健一、増原宏
日本化学会第89春季年会、2009年3月27-30日、千葉大（千葉）

受賞

2010年春季 第57回 応用物理学関係連合講演会にて「講演奨励賞」受賞

助成金

1. 奈良先端科学技術大学・物質創成科学研究科「平成20年度競争的研究支援」
“光計測を用いた光圧捕捉結晶化における液面変化ダイナミクスに関する研究” 70万円
2. 奈良先端科学技術大学・物質創成科学研究科「平成21年度競争的研究支援」
“集光レーザービームの光圧により誘起されるグリシン結晶化過程のラマンスペクトル測定” 60万円
3. 奈良先端科学技術大学院大学支援財団「平成21年度NAIST支援財団支援事業計画による学生の海外派遣支援」
“10th International Conference on Laser Ablation (COLA2009) の参加”
12.8万円

謝辞

本研究は奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科において行われたものである。本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご協力頂きました。ここで心より厚く御礼申し上げます。

2年半の間にわたり、始終懇切丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科特任教授・増原宏先生に心から感謝申し上げます。

本学位論文作成にあたり御検討頂き、有益な御指導を賜りました奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科教授・河合壯先生、片岡幹雄先生、柳久雄先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり有益な御助言、御指導を賜り、研究内容に対する有意義な議論をさせて頂きました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・杉山輝樹先生に心より厚く御礼申し上げます。

日々の研究生活において有益な御助言、御提案を下さいました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・細川陽一郎先生、本学本研究科特任研究員・岡野和宣博士に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、光トラッピングや分光について貴重な意見を頂き、有益な議論をさせて頂いた台湾國立交通大學・応用化学系助理教授・三浦篤志先生、助理研究員・宇和田貴之博士、博士研究員・Anwar Usman 博士に心より感謝申し上げます。

実験に関する様々な御助言、御意見を頂き、実験結果や研究方針について英語で議論し、日々レーザー捕捉結晶化の研究に共に励んだ博士研究員・Thitiporn Rungsimanon (Ann) 博士に深く感謝いたします。

研究において共に切磋琢磨し、日々の研究生活におきましても大変お世話になりました前澤安代氏に深く感謝いたします。

日々の研究生活において様々な形で御協力、御援助頂きました研究室の後輩、飯野敬矩氏、石黒慶氏、平岡章宏氏、松井愛氏に深く感謝いたします。

大学発事業創出実用化研究開発事業（NEDO マッチングファンド）に参加させて頂き、ナノ粒子の作製・評価など貴重な経験をさせて頂きました株式会社 ABsize の王勇氏、梁仙一氏に厚く御礼申し上げます。

近赤外レーザーアブレーションによるナノ粒子作製の研究において、御助言、御意見を頂きました愛媛大学工学部教授・朝日剛先生に深く感謝いたします。

本研究室秘書・栗栖真美氏、技術補佐員・松原美絵氏、さきがけ技術参事・中桐伸行氏、さきがけ秘書・井出聖氏には日々の研究生活を送る上で様々な御援助を賜りました。心より感謝申し上げます。