

補助事業番号 2019M-174
補助事業名 2019年度 フェムト秒パルスレーザー光による光圧昇華結晶化システム開発
補助事業
補助事業者名 神奈川大学 工学部 化学教室 反応機構解析研究室 岩倉いずみ

1 研究の概要

近年、レーザー光照射により物理的な刺激を与え、結晶核形成を誘起する“レーザー誘起結晶化”の研究が多数報告されている。ナノ秒レーザー光を用いる光学カー効果、100フェムト秒パルス光照射によるキャビテーションバブル発生、連続レーザー光の光圧による分子クラスター捕捉などを利用する結晶核化の誘発が報告された。レーザー誘起結晶化では、溶液中、もしくは、固-液、液-液、気-液界面に結晶が析出する。また、結晶多型を制御可能、タンパク質の結晶化が可能、不飽和溶液からの結晶析出が可能などの特徴がある。

一方我々は、これまでに用いられてきた100フェムト秒パルス光よりもさらにパルス幅が短く、分子振動をコヒーレントに励起可能な可視5フェムト秒パルスレーザー光を用いて結晶化を試みた。試料に糖化合物の不飽和メタノール溶液を用いたところ、溶液中ではなく、溶液面よりも数cm上部のセル壁面に、気相中から結晶が析出するという興味深い現象を見つけた。この結晶化手法では、レーザー光の焦点でのみ気相中への放出が誘起されるため、資料が微量であっても結晶が生成するという特徴がある。さらに、気相中から結晶化するため、結晶溶媒を含まない結晶が生成するという特徴もあり、X線構造解析や元素分析の測定中に結晶溶媒が消失し、結晶格子が崩壊する心配がない。本研究では可視5フェムト秒パルスレーザー光発生装置を改良し、長時間安定する可視5フェムト秒パルスレーザー光を発生させることで、結晶化システムを確立することを目指す。

2 研究の目的と背景

可視5フェムト秒レーザー光照射により誘起されるコヒーレント分子振動励起反応を利用する結晶化手法の確立を目的とする。有機化学においてX線構造結晶解析による分子構造の解明は、非常に重要である。従来法では結晶化しにくい化合物の結晶化手法として、本結晶化システムを確立できれば、様々な応用が可能になる。しかし、現状では可視5フェムト秒レーザー光が不安定であり、長時間の照射が難しいという欠点がある。そこで、パソコンを用いたフィードバック制御を導入し、装置の安定性を向上させる。また、溶媒・濃度などの制約を解明すると同時に、結晶化に必要な条件を明確にする。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

本研究を通して、本結晶化システムには以下の利点があることが見出された。(1) 通常の結晶化で要求される貧溶媒を必要としない。(2) 通常の結晶化で要求される飽和溶液を必要としない。(3) 少量の資料からも結晶が析出する。従来法では結晶化しにくい化合物の結晶化手法として、「本結晶化システム」が利用されることを期待する。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

分子内で原子が振動する周期よりも閃光時間が十分に短い 5-fs パルスレーザー光を用いて、化学反応に伴う分子構造の変化を分子振動の実時間で計測する遷移状態分光法が開発されて以来、様々な分子内光反応が計測されてきた。しかし、光を用いて瞬時に熱反応を駆動する手法はなく、熱反応の遷移状態分光は困難であった。これまでの研究において、電子基底状態において複数のラマン活性な分子振動をコヒーレントに励起することで電子基底状態の反応を誘起する“コヒーレント分子振動励起反応”を開発した。ペリ環状反応に適用することで擬似熱反応(光により瞬時に誘起する電子基底状態の反応)を誘起し、熱反応遷移状態を可視化した。さらに本手法を用いて、光・熱反応とは異なる新奇反応開発を試みている。新奇反応の一つとして、可視 5-fs パルスレーザー光照射による溶液相から気相への相転移を見出した。本研究では、可視 5-fs パルスレーザー光発生装置にパソコンを用いたフィードバック制御を導入し、装置の安定性を向上させ、この相転移を応用した結晶化手法を確立した。可視 5-fs パルスレーザー光の長期安定性が向上したことで、今後遷移状態分光の信号雑音比が向上すると期待される。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

1. “ Formation of thioglucoside single crystals by coherent molecular vibrational excitation using a 10-fs laser pulse ”
Izumi Iwakura, Keiko Komori-Orisaku, Sena Hashimoto, Shoji Akai, Kenta Kimura and Atsushi Yabushita
Communications Chemistry, **3**, 35 (2020).
2. “可視10フェムト秒パルス光による昇華結晶化”
岩倉いずみ
光アイアンス, **32**, 39-43 (2021).