

レーザーアブレーションによる氷酢酸融液からの結晶化 Crystallization from Glacial Acetic Acid Melt via Laser Ablation

埼玉大院理工¹, 交通大応化², 奈良先端大³

○(M1)高橋 秀実^{1,2}, 杉山 輝樹^{2,3}, 中林 誠一郎¹, 吉川 洋史¹

Saitama Univ.¹, NCTU², NAIST³

○Hozumi Takahashi^{1,2}, Teruki Sugiyama^{2,3}, Seiichiro Nakabayashi¹, Hiroshi Y. Yoshikawa¹

E-mail: h.takahashi.600@ms.saitama-u.ac.jp

<序論> レーザーを用いた結晶核発生法は、自発的なプロセスでは困難な結晶核発生の時空間制御や多形制御などを実現する手法として注目を集めている。¹ その中でも溶液のレーザーアブレーションに基づく手法は、様々な有機化合物やタンパク質の結晶核発生を誘起することができ、高い汎用性を有することが明らかとなっている。² 一方、溶液のレーザーアブレーションでは、温度や熱弾性応力の上昇、キャビテーションバブルの発生など、種々物理現象が複合的に誘起されている。したがって、より精密に結晶化の制御を行うためには、それぞれの現象が結晶核発生に与える影響についての更なる考察が必要不可欠である。そこで本研究では、そのファーストステップとして、種々の現象が結晶化に与える影響について知見を得ることを目的とし、従来のような溶質と溶媒からなる溶液系でなく、シンプルな融液を用いて結晶核発生に対するレーザーエネルギー、パルス時間幅依存性を調べた。

<実験> 試料として氷酢酸（融点: 16.6 °C）を用いた。氷酢酸をバイアル瓶に 500 μ L 分注し、-15°C で 30 分間静置した。その後バイアルを 20 w/v% 塩化ナトリウム水溶液 (-8°C) で満たしたガラスウェルプレート上に静置し、短パルスレーザー (1 kHz, $\Delta\tau = 150$ fs – 5 ps, 100 ps) を対物レンズ (N.A. 0.4) を通して集光し、最大 60 秒間照射した。そのときの結晶化挙動は CCD カメラ (~30 fps) を用いて観察した。また、キャビテーションバブルの挙動を高速カメラ (~20 Mfps) により、レーザー照射に伴う融液の温度上昇を温度計により測定した。

<結果> Fig. 1 にパルスレーザー ($E = 180$ μ J/pulse, $\Delta\tau = 150$ fs) 照射による結晶化の代表例を示す。レーザー集光点から多数のバブルが発生し、その後結晶が発生する様子が観察された。Fig. 2 にレーザー照射による結晶発生確率 (P_c) のレーザーエネルギーおよびパルス時間幅依存性を示す。パルス時間幅が 1 ps から 100 ps の間では、 P_c はレーザーエネルギーとともに増加したが、パルス時間幅が 150 fs では、 P_c は $E = 180$ μ J/pulse で極大値を示した。また、キャビテーションバブルと温度上昇の統計的な計測結果から、Fig. 2 に示した結晶化が起こる確率は、核発生を促進すると考えられるキャビテーションバブルと、核発生を抑制すると考えられる融液の温度上昇の相対的な関係によって定性的に説明できることがわかった。本研究で得られた知見は、レーザーアブレーションにより高効率に結晶を析出させるための指導原理となることが期待される。

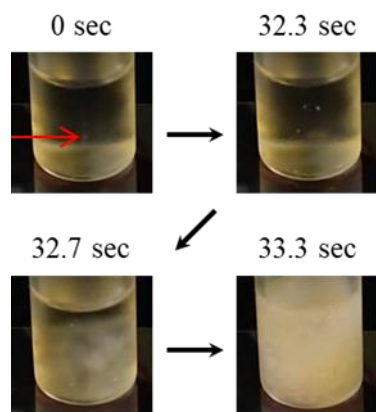


Fig. 1. Representative crystallization behavior of glacial acetic acid melt by femtosecond laser ablation.

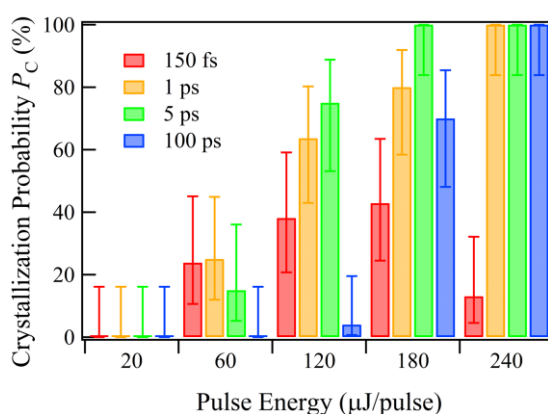


Fig. 2. Laser energy and pulse duration dependences of crystallization probability

参考文献 [1] T. Sugiyama, et al., *Chemistry-An Asian Journal*, **6**, 2878 (2011). [2] H. Y. Yoshikawa, et al., *Chemical Society Reviews* **43**, 2147 (2014).