

Title	超短パルスレーザーアブレーションによる分子結晶形成の時空間制御
Author(s)	高橋, 秀実
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/96051">https://doi.org/10.18910/96051</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 高橋 秀実 )

論文題名

超短パルスレーザーアブレーションによる分子結晶形成の時空間制御

## 論文内容の要旨

分子結晶は、弱い引力相互作用（例：水素結合）を駆動力として形成するため結晶化の制御が難しいが、様々な機能材料（例：医薬品、有機半導体）への応用が期待されている。一方、機能材料の性能は、分子そのものの化学構造だけでなく、結晶のサイズ・形状・多形・品質などに強く依存することが知られている。したがって、結晶材料の性能を高めるためには結晶化過程の精密な制御が必要不可欠である。また、分子結晶は複雑かつ多段階で形成することが報告されている一方、結晶がいつ・どこで形成するかは予測できないので、従来の待ち構える方法での結晶化ダイナミクスの計測は難しい。この課題に対し、私は超短パルスレーザーアブレーションの3次元かつ力学的な刺激特性を利用した結晶化制御法に着目した。物質にレーザーを照射した際、エネルギーがある一定の閾値を超えると、液体では衝撃波やバブルの発生、固体ではエッチングや構成物質の放出といった形態変化が誘起される。これまで、このようなアブレーション現象を外部刺激として駆逐することで、結晶化を能動的に制御できることが示されてきた。私は博士論文の研究として、本手法を新たな材料・新たな結晶化過程に応用し、結晶の形・構造の制御、および結晶化ダイナミクスの探求を行った。

第1章では、本研究の背景について述べた。

第2章では、結晶化およびその制御法の理論的背景について述べた。

第3章では、氷の結晶化の時空間制御について述べた。氷の結晶化は様々な科学・産業分野における重要課題であり、その詳細な結晶化過程の解明が求められている。そこで本研究では、レーザーアブレーションを氷の結晶核発生のトリガーとして応用することで、氷の結晶化過程の詳細観察を行った。超短パルスレーザーを過冷却水中に集光照射すると、集光点のごく近傍（ $\sim 100 \mu\text{m}$ 以内）にてデンドライト状の氷の結晶が発生することを見出した。本手法は純水のみでなく、糖を含む水溶液や不凍タンパク質の水溶液、植物抽出液にも応用できることがわかった。更に、高速カメラを用いることで、マイクロ秒・マイクロメートルスケールの時空間分解能での結晶化過程の観察を実証した。本手法は氷の詳細な結晶化メカニズムを調べるための有用な実験手法になりうると期待できる。

第4章では、有機非線形光学材料の種結晶化誘起について述べた。有機非線形光学結晶のDAST（4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate）は次世代のテラヘルツ波発生素子として応用が期待されている一方、素子としての利用には高品質な結晶の作製が必要不可欠である。本研究では、レーザーアブレーションによって単結晶の種の形成を誘起し、高品質結晶の作製を試みた。DAST結晶に短パルスレーザーを照射して局所破壊すると、母結晶から種結晶が単離した。この種結晶の非線形光学特性は保持されていることがわかった。高速カメラを用いた観察から、結晶のレーザーアブレーションおよびキャビテーションバブルの発生によって放出されたフラグメントが種結晶として成長した可能性を見出した。本手法をレーザーアブレーションによる結晶成長促進法と組み合わせることで、所望の形状を有する高品質なDAST結晶を作製できると期待できる。

第5章では、グリシン結晶の多形相転移誘起について述べた。多形相転移の研究は固体物理、分子科学、結晶成長学などの様々な研究領域に重要な知見を与えるため、その相転移過程を観察することは非常に重要である。本研究ではフェムト秒レーザーアブレーションを多形相転移のトリガーとして応用することで、結晶相転移の時空間ダイナミクスを観察した。準安定形の $\beta$ 形グリシン結晶をフェムト秒レーザーアブレーションによって局所破壊すると、破壊痕から安定形（ $\alpha$ 形または $\gamma$ 形）への多形相転移が進行することを見出した。フェムト秒レーザーの3次元加工特性を駆逐することで、狙った位置（結晶表面、内部、切断面など）からの多形相転移誘起を実現した。特に、結晶内部の局所破壊により、内部の相転移が表面のそれよりも50倍以上遅いことがわかった。本手法は、様々な材料についてその相転移過程を探求するための手法になると期待できる。

第6章では、本博士論文の結論と今後の研究課題について述べた。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 高 橋 秀 実 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	吉川 洋史
	副 査	教授	関谷 毅
	副 査	教授	井上 康志
	副 査	教授	細川 千絵 (大阪公立大学大学院理学研究科)
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>本学位論文は、フェムト秒〜ピコ秒程度の超短パルスレーザーによるアブレーションを外部刺激とし、様々な分子結晶の形成の時空間制御に関する研究をまとめたものである。その成果は以下の通りである。</p>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>・近赤外波長 (約 800 nm) の超短パルスレーザーの集光照射により過冷却水のレーザーアブレーションを誘起することで、氷結晶化を時空間制御する手法論を開発している。氷の結晶化に最適なパルス時間幅やエネルギーを網羅的に調べ、過冷却水のレーザーアブレーションによって誘起される衝撃波やバブルなどが、氷結晶化のトリガーとなりうることを見出している。さらにこの網羅的調査を通して、レーザー単発照射により過冷却水からの氷結晶化を誘導する条件を見出すことにも成功している。これにより、高速カメラや顕微鏡を用いて氷結晶化のダイナミクスをマイクロ秒・マイクロメートルスケールの高い時空間精度で計測することが可能になり、本レーザー手法が氷結晶化の詳細なメカニズムを調べる上で有用なツールとなりうることを実証している。</li> </ul>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>・超短パルスレーザーアブレーションを用いて有機非線形光学結晶 (DAST 結晶) の種結晶を作製するための手法論を開発している。本手法は、母結晶への超短パルスレーザー照射により噴出したフラグメントが、過飽和溶液中で種結晶として成長することに基づいている。噴出したフラグメント由来の結晶を詳細に調べたところ、単結晶性やテラヘルツ波発生能を保持しており、超短パルスレーザーが有機非線形光学結晶の結晶性や機能性を劣化しないことを見出している。また、高速カメラを用いた計測により、過飽和溶液中の結晶に超短パルスレーザーを照射すると、レーザーアブレーションによる結晶の直接的な破壊だけでなく、併せて発生するキャビテーションバブルも結晶を破壊しうることを発見している。本計測結果は、超短パルスレーザーアブレーションによる種結晶形成のメカニズムや、高品質な単結晶の種を作製する上での重要な基礎知見となるものである。</li> </ul>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>・超短パルスレーザーアブレーションにより結晶多形相転移を誘導する手法論を開発している。超短パルスレーザーの集光照射によるアブレーションを外部刺激とすることで、準安定形のグリシン結晶がより安定な結晶形に相転移を開始する位置を 3 次元的に制御できることを見出している。さらに本手法を用いることで、結晶内部からの相転移は、結晶表面からの相転移と比較して数十倍以上遅くなることを見出し、結晶多形相転移のメカニズムに関する新たな知見を見出すことに成功している。</li> </ul>			
<p>以上のように、本論文は超短パルスレーザーアブレーションを用いた結晶の核発生、種結晶作製、多形相転移の誘導に関する新しい手法論を提示し、様々な分子結晶の形成の時空間制御に応用できることを示している。これにより従来の温度や濃度の環境因子の調節のみでは困難であった、結晶化の時空間ダイナミクスの詳細計測や、機能性有機材料の単結晶作製などへの道を切り開いている。これらの結果は、応用物理学、とくにレーザー工学や結晶成長学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>			