

研究種目：基盤研究(S)  
研究期間：2006～2010  
課題番号：18106002  
研究課題名(和文) 集光レーザービームの光圧によるタンパク質の結晶化メカニズムと結晶配列制御の研究  
研究課題名(英文) Photon pressure chemistry of crystallization and molecular arrangement control in crystals  
研究代表者  
増原 宏 (MASUHARA HIROSHI)  
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  
研究者番号：60029551

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学、工学基礎・応用光学、量子光工学

キーワード：光圧、連続発振レーザー、結晶化、タンパク質、偏光

## 1. 研究計画の概要

タンパク質をはじめとする様々な有機化合物をターゲットとし、集光レーザービームの光圧を利用した結晶化誘起、結晶相制御、超分子集合構造の制御、キラル結晶の作製などまったく新しい光圧効果を実証する。さらに、光圧により分子配列制御された結晶に対し、我々が先に開発した液中レーザーアブレーション法によるナノ粒子化により結晶の比表面積を増大させ、同時または逐次的に起こる光化学反応との統合により、高効率な固体光反応、光絶対不斉合成への展開を図る。

## 2. 研究の進捗状況

現在までの進捗状況・研究成果を、下記に列挙する。

### ○光圧による高分子集合体の析出

集光レーザーの光圧をフルオレン高分子化合物の溶媒蒸発過程に作用させることにより、ガラス基板上への高分子集合体の作製に成功した。また、中程度のレーザー光強度で照射した場合の集合体体積が最大になる事を見出した。このように、光圧と溶媒蒸発及びレーザー照射による液面変形を融合することにより、単一高分子化合物に対しても光圧は有効に働き、局所的な分子高濃度領域を溶液中に誘起できることを示す意味深い結果を得る事に成功した。

### ○光圧により構造制御したJ会合体の作製

試料として通常高濃度溶液中であってJ会合体を形成しないPIC-I色素水溶液を

用い、溶液の自然蒸発のみ、さらに光圧を作用させた場合それぞれの二光子励起蛍光スペクトルの経時変化を測定した。その結果、自然蒸発により徐々に溶液濃度を上昇させた場合には溶液中でJ会合は形成しないが、一方、光圧を同時に働かせた場合には、短時間でJ会合に起因した発光が観察された。本結果は、通常条件では生成することのない会合体が、光圧を作用させた場合には作製できるようになることを意味している。さらには、集光点に形成される集合体内の分子配列を分光学的に議論できることを示すなど、これからの光圧研究の展開に重要な指針を示した。

### ○光圧による $\alpha$ アミノ酸結晶化の誘起

タンパク質の構成単位である $\alpha$ -アミノ酸のグリシン、アラニン溶質とし、溶媒として軽水、重水を用い過飽和溶液を作製した。その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、結晶化を1-2分程度で集光点から誘起することに成功した。現在、本光圧捕捉結晶化は、過飽和溶液中の液状のグリシンクラスターが光圧により集光スポットに捕捉され、局所的に分子濃度を上昇することにより実現されたと考察している。本結果は、有機化合物の過飽和溶液に光圧を作用させるだけで結晶化を誘起できた世界で初めての例であり、光圧の観点からはもちろん、結晶学的にも非常にインパクトは高い。

### ○光圧による結晶内分子配列制御

上述のグリシンの過飽和重水溶液を試料とし、直線、円偏光の集光レーザーにより作

製した結晶の結晶相を、X線構造解析及び赤外吸収スペクトルにより同定した。その結果、レーザーを照射しない場合には $\alpha$ 相のみが観測され、一方光圧を作用させた場合には、ある確率で通常析出しない $\gamma$ 相が誘起されることを見出した。さらに、その生成確率はレーザー光強度や偏光特性に強く依存し、また照射条件を調整することにより、高い確率で制御できる事が分かった。このとき結晶化は集光点に約1-2分程度で起こり、さらに結晶は1つのみ作製可能であった。このことは、光圧を用いれば、時間的・空間的に制御し、且つ通常では析出することのない分子配列を有する結晶を作製できることを示しており、非常に興味深い結果である。

### 3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。(理由)

高分子、高分子ナノ微粒子、金属ナノ粒子の光圧による焦点への集合、溶媒蒸発による基板への集合体の析出・分離実験から、有機低分子の光捕捉による結晶化が十分に可能なきをを迎えたと感じ、本研究を申請した。現在まで、色素分子のJ会合体形成、アミノ酸結晶化を実現したのみならず、用いたレーザーの偏光依存性、パワー依存性などについての成果は期待通りの展開である。加えて、関連した興味ある現象を見出しており、次の二つの結果は予想以上、且つ今後一層オリジナルな展開が可能であると考えている。一つは、光捕捉結晶化に過飽和溶液の液面変形が非常に重要であることを見出したことで、光捕捉結晶化のメカニズムの秘密を解く鍵がここにあったかとの思いを抱いている。二つ目に、複数の結晶ができてしまったときに、一つの結晶を選び光圧で大きく成長させることができ、その際他の複数の結晶が溶解する現象を発見した。これはオストワルド熟成をレーザーで誘起したことになり、このことは結晶化にとどまらず、光圧研究がコロイド科学に新局面を開いていることを示唆している。このように、本研究を継続的に発展させれば、当初の予定以上の成果が十分期待できる。

### 4. 今後の研究の推進方策

これまでに得た光圧捕捉結晶化現象における光学的基礎データを基に、光圧によるタンパク質結晶化、光圧場を利用したキラリ結晶の作製並びにそのキラリティーの制御、またそれぞれの現象のメカニズム解明のための分光学的解析を行う予定である。さらには、光圧により分子配列制御された結晶に対し、液中レーザーアブレーション法を適用する

ことによる光絶対不斉合成に対しても検討していく予定である。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

① Tsuyoshi Asahi, Teruki Sugiyama, Hiroshi Masuhara (3 番目), Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles, Accounts of Chemical Research, 41 巻, No.12, 1790-1798, 2008, 査読有

② Teruki Sugiyama, Takuji Adachi, Hiroshi Masuhara (3 番目), Crystallization of glycine by photon pressure of a focused cw laser beam, Chemistry Letters, 36 巻, No. 1, 1480-1481, 2007, 査読有

③ Yoshito Tanaka, Hiroyuki Yoshikawa, Hiroshi Masuhara (3 番目), Laser induced self-assembly of pseudocyanine J-aggregates, The Journal of Physical Chemistry C, 111 巻, Vol. 50, 18457-18460, 2007, 査読有

[学会発表] (計 53 件)

① H. Masuhara, Laser Fabrication and Crystallization of Nano Materials, Photonics West OPTO 2008, 2008.1.19, San Jose, California USA.

[図書] (計 3 件)

① 増原宏、伊都将司、講談社、光化学の驚異、2006年、232 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：集光レーザービームの光圧による結晶製造及び結晶成長空間制御技術

発明者：杉山輝樹、増原宏

権利者：杉山輝樹

番号：特開 2009-096663

出願年月日：2007年 10月 16日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページアドレス

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