

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2012

課題番号：22654033

研究課題名（和文） 螺旋状に伝搬する光と物質のかかわり合い—フォトンの軌道角運動量を介した相関の発現

研究課題名（英文） Interactions between materials and the light with the helicoidal wavefront structure through the orbital angular momentum of photons

研究代表者

荒岡 史人 (ARAOKA FUMITO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10467029

研究成果の概要（和文）：

本研究では、位相面が螺旋状に伝搬する光を用いた、物質と光の新たなキラル相互作用の可能性を線形光学効果、非線形光学効果において実験的に探索した。巨大なキラルドメインを形成し、大きな光学活性を示すことで知られた屈曲型分子によるヘリカルナノフィラメント構造を主な測定対象として行った実験では、このようなキラル相互作用の存在は認められなかった。この研究期間中に他グループにより異なる方法で検証された報告でも、やはり明確なキラル相関はないとされており、我々の結果を裏付けている。

研究成果の概要（英文）：

This study is aimed at discussing the possibility of chiral interactions in linear- and/or nonlinear optical effect between chiral materials and a helically propagating light carrying orbital angular momentum, so called, Laguerre-Gaussian beam. Giant domains of the B4 helicalnanofilament phase of bent-core molecules are mainly investigated by several different optical schemes. However, no significant effect could be observed in these optical processes. This result is consistent with experiments and discussions reported by other research groups.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	0	1,600,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	360,000	3,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

一般のレーザー装置から発生するビーム光はガウシアン光と呼ばれ、その伝播は電磁

場に関するマクスウェルの式の解として与えられる。このような光では、等位相面が連続的に回転し螺旋状に連なりながら伝搬す

る光を作り出すことも可能である(図1)。これも上記 gaussian 光の伝搬解の一つであり、通常の gaussian 光と区別し「ラゲール gaussian (LG) 光」と呼ぶ。この光はフォトンの軌道角運動量を運搬し、スピン以外の量子数を持つため、量子情報分野で新たな光として活用が期待されるほか、物質(質点)に作用しトルクを与えることができるため、光ピンセットなど機械的な応用が見込まれている。

LG 光は「螺旋の巻き」という概念を持つため、これをキラルセンシングなどの物質測定に用いることも検討されている。よく知られたキラルティセンシング法として、円二色性や旋光性測定がある。これらは、光が運搬するフォトンのスピン角運動量を利用したものであり、また円偏光は古典的な空間描像的にも光電場のベクトル軌跡の螺旋として扱われる。したがって、同様の相互作用を LG 光についても期待するのは極めて自然なことである。

このようなキラル物質との相互作用に関しては、理論的な議論が先行しているものの、正否両論が存在し、実験的な検証が求められている。しかしながら、実験的な報告は我々が行った否定的な結果に関するもののみであり、それも一つの物質に対し、限られた実験条件において行われたものであった。また、こうした理論をベースに、新たな実験のアイデアも提案されている。このような背景から、様々な実験方法・条件における検証が求められている。

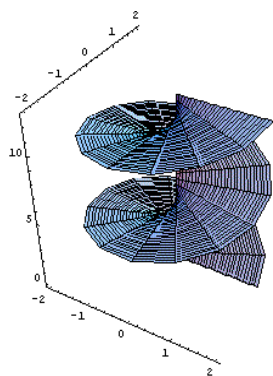


図1. LG 光の位相面が描く螺旋の模式図。螺旋軸が伝搬方向

2. 研究の目的

上記背景にのっとり、これまで理論的に議論がなされてきている LG 光とキラル物質の相互作用について、その有無を実験的に検討することを第一の目的とする。また、相互作用が発見された場合、その作用の物理化学的な原理について考察するとともに、物質のキラルティ探索法として利用するための指針を与える。

また、これまでも円偏光を照射すること

で分子や分子集合体のキラルティを制御する例が知られているが、それと同様に LG 光を用いて物質のキラルティを制御する可能性も探る。

従い、本研究では「キラル媒質を透過した LG 光の強度や位相・偏光の変化、第2次高調波などの測定を行い、キラルティを介した新規な光学的相互作用の有無を判定する。また、キラルティの評価法や制御法としての指針を得る」ことを目的とする。

3. 研究の方法

上記の目的のために、これまでに発表されている LG 光におけるキラル相互作用に関する理論を参考に、実現の期待できる物質・試料形態を考え、これを測定するための新規な光学実験手法を提案し、構築し実験することで議論を進める。

まず、キラル物質において光による作用(光学応答)は、磁気双極子過程を経て生じる、という前提から試料の選定を行う。磁気双極子は電子やホール回転運動と等価であり、旋光性や円二色性の光学過程に寄与している。実際のところ、LG 光により磁気双極子が発生するという理論予測もこれまでになさされている。このような背景から、LG 光および LG 光の螺旋と同程度のスケールのキラル構造を用いることで、キラル構造に対応した光学応答が得られるのではないかと考えた。

我々は、これまでに、典型的なキラル分子であるヘリセン誘導体を用いて、分子がキラルティを持つだけでは LG 光による相互作用は観測できないという報告をしている。またその一方で、屈曲形分子と呼ばれる液晶材料系において、巨視的にキラル分割した状態において、非常に大きな円二色性が観測されることを示してきた。これに加えて、電場誘起偏光回転や、光第二次高調波など、キラルティにより磁気双極子遷移過程を経る非線形光学効果が誘起されていることを示してきた。本系におけるキラルティは、直径数十ナノ、周期が数十~二百ナノメートル程度の螺旋状フィラメントが絡まり合ったネットワーク構造によるものである(ヘリカルナノフィラメント構造)。つまり、分子のサイズに比べ遙かに大きな規模のキラル構造が磁気双極子を誘起したものと考えられる。

LG 光が物質と相互作用する状況を考えてみると、LG 光の持つ螺旋周期と物質の持つキラルティのスケールが近いほうが望ましいと考えられる。しかし、これらの周期が近すぎると、散乱やブラッグ反射が生じることで光学応答がぼやけてしまう。このような意味合いからも、サブ波長程度の周期を持つ上記ヘリカルナノフィラメント構造が当面の実験に用いる物質としてふさわしいと考えられるため、これを試料として実験を行った。

(1) 線形光学効果における測定系

光学測定系としては、各種のレーザー装置を用いてLG光を用いた微弱な強度変調や位相変調が検出できるものを構築した。通常、レーザー単体ではLG光を発生させることはできないため、レーザーから発生した gaussian 光をLG光に変換するため、液晶空間変調素子(SLM)によりホログラムを出力させる。SLMによるホログラムは、ビームの位相状態をプログラマブルに制御することができ、螺旋の巻きの異なるさまざまなLG光を作り上げることができる。従来の円二色性測定などでは微小な偏光変化や強度変化を捉えるため、弾性変調器により偏光状態を連続的にかつ高速に変化させ、ロックイン検出することで微弱な信号変化を捉えることを可能としている。これと同様に、SLMは出力するホログラムパターンを高速に変化させることができるため、LG光においてもロックイン検出による微弱信号測定が可能となる。さらには、ロックイン検出であることで強度変調だけでなく、位相変化も捉えられるため、物質からの光学応答を吸収変化のみにとどまらず観測できることとなる。このような測定を行うための、最も基本的な光学系の例を、図2に示す。本研究では、アルゴンイオンレーザーからの514.5nmの光を用いた。

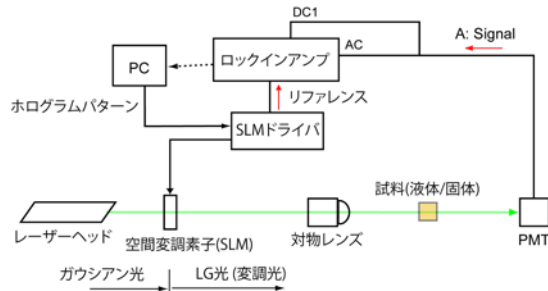


図2. ベースとなるLG光を用いた最も簡単な線形光学効果測定のための光学系

(2) 非線形光学効果における測定系

最も一般的なキラル光学効果である円二色性は、左右の円偏光に対する物質の吸光係数の違いによる線形光学現象であるが、この違いは大きくても数パーセントの差に過ぎない。それに対し、上でも述べたキラリティ由来の磁気双極子過程非線形光学効果(光第二高調波)では、左右円偏光に対する信号の差は数十パーセントにも達するものであり、測定方法としては有望であると言える。基本的には、上記(1)の光学系と似通ったものであるが、基本光光源として尖頭値の高いTi:Sapphireレーザーによる赤外短パルス光(800nm)を用い、400nmの光第二高調波をロックイン検出により測定した。

4. 研究成果

アキラルな屈曲形分子のヘリカルナノフィラメント試料を作製し(図2)、線形光学測定である可視-紫外吸収と円二色性の測定を行った。可視-紫外吸収測定の結果から、紫外の吸収ピークがヘリカルナノフィラメントの形成とともに短波長側へシフトすることが明らかとなった。この吸収ピークと円二色性の信号が現れる領域とは一致しており、明らかにヘリカルナノフィラメント構造のキラル光学効果に関係している。

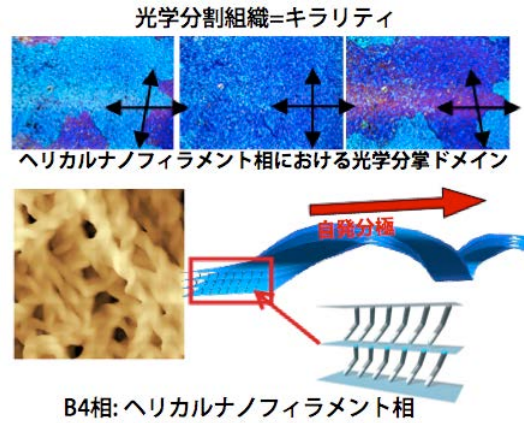


図3. 屈曲型分子のヘリカルナノフィラメント試料

簡単な構造モデリングおよび分子軌道計算により、ヘリカルナノフィラメント構造の形成に伴う分子の会合効果によるものと結論づけた(図4、図5)。従って、ヘリカルナノフィラメント好構造における光学活性が分子そのものというよりも、分子の螺旋状会合状態という巨視的なキラル構造によっていることは明らかである。従って、本系が本研究の測定対象として適していることを示している。

第一に、これを試料として、図2の光学系をベースとして、LG光によるキラル相互作用の発現の検討を行った。光学系の確認として、空間変調素子の代わりに偏光変調素子(光弾性変調器: PEM)を用いて通常のGaussian光により標準試料(糖液)の円二色性を測定したところ、リーズナブルな結果が得られた。従って、光学測定系としての感度は円二色分散系に匹敵するものとなっている。しかしながら、空間変調素子によりLG光の変調パターンを生成しロックイン検出を試みたところ、明確な信号は現れなかった。この理由として、1.LG光は本質的にキラル相互作用に関与しない、2.実験条件が適切でない、あるいは効果が弱いため観測できていない、という2つの可能性が考えられる。

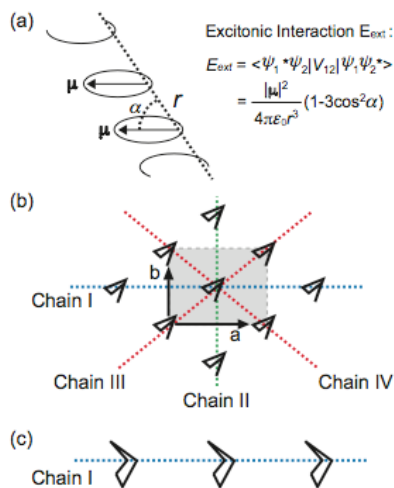


図 4. 屈曲型分子ヘリカルナノフィラメント構造の局所的分子配列と励起子相互作用

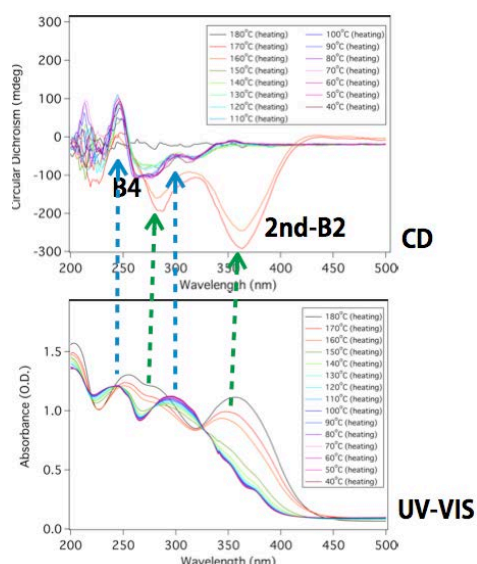


図 5. 屈曲型分子のナノフィラメント構造において会合がキラル光学効果(円二色性:CD)に与える影響

上記 1 に関しては、Lloyd らの理論的予測 (Phys.Rev.Lett. 108, 174802 (2012))にて、LG 光による相互作用は双極子ではなく高次のマルチポールが必要と提案されている。このため、このようなマルチポールが相互作用の主体となるような物質系についても探索する必要がある。しかしながら、現段階では、このような試料の入手は困難であり、今後の課題となる。

上記 2 については、まずは微小サイズのキラルドメインを捉え切れていない可能性が考えられる。我々は、上記屈曲型分子と棒状液晶を混合させることで、ヘリカルナノフィラメント構造によるキラルドメインを大きく成長させ、かつ円二色性の信号を増大させ

ることに成功した。また、本研究とは直接には関係がない付随的な成果として、この円二色性を電場制御させることに成功した。しかしながら、この試料に関しても明確な応答は見られなかった。従って、現時点まででは、LG 光は物質の光学遷移においてキラル相互作用をしない可能性が高いといえる。

以上のように、線形光学応答に明確な効果が見られないことから、LG 光を用いた非線形光学応答(光第二高調波)の測定を行った。この測定に先立ち、標準試料の測定を行うことで測定系の精度は確認してある。なお、光第二高調波は非常に弱い光学応答なので、この測定では光子計数法を用いた高感度測定を行っている。試料は、上記屈曲分子-棒状分子混合物の巨大キラルドメインを用いた。

測定の結果、LG 光を用いた非線形光学応答においても、明確なキラル相互作用は見られなかった。非線形光学効果はヘリカルナノフィラメントのようなランダムなネットワークでは巨視的な対称性が高くなり、信号が小さくなると考えられる。一方、我々は、ヘリカルナノフィラメントを配向させることにも成功している(図 6)。ここでは、ネマチック液晶の分子配向場をナノフィラメントの成長過程に作用させ、一軸配向したナノフィラメント構造を得た。この試料では、比較的強い光第二高調波を得ることができた。しかし、それにもかかわらず LG 光による信号の差異などキラル相互作用は発見できなかった。従って、非線形光学効果においても、LG 光と物質のキラルリティには明確な相関は無いと考えられる。

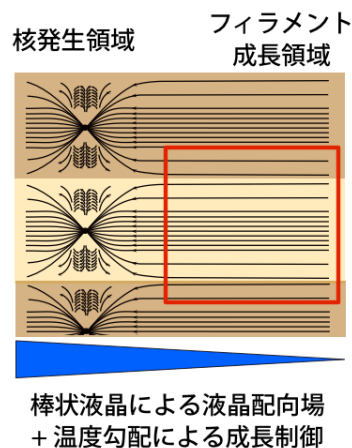


図 6. 本研究で用いたヘリカルナノフィラメントが一軸配向したキラルな巨大ドメインの模式図

本研究では、螺旋状に伝搬する LG 光を用いてキラル相互作用の存在可能性を線形光学効果、非線形光学効果において探索することを目的とした。しかしながら、これらの実験では、このようなキラル相互作用の存在は

認められなかった。この研究期間中にも、他グループから理論予測・実験提案の報告がなされている。上記 Lloyd らのマルチポールの提案に加え、Rosales-Guzmán ら(Opt. Lett. 37, 3486 (2012))は、射入射などの「適切な光学ジオメトリ」により CD のような信号が見えるはずであるとしている。従って、試料や光学条件など、まだ探索の余地がある。その一方で、Mathevet ら(Opt. Express 21, 3941 (2012))は、磁場誘起の LG 光の効果を探索しているが、やはり相関はなく、我々の結果を裏付けている。

今後は、本研究でカバーできなかった、上で新たに報告されている実験条件(マルチポールの試料など)を探索すると同時に、なぜ理論と実験の乖離が生じているのかを議論していく。また、LG 光とは直接関係ないが、本実験で得られたヘリカルナノフィラメントの制御技術を用い、各種材料にヘリカルナノフィラメントの構造を転写するなど、新規キラル材料の開発や相互作用の発現に関しても研究を続けてゆく。

5. 主な発表論文等

(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 3 件)

1. F. Araoka, G. Sugiyama, K. Ishikawa, H. Takezoe, “Highly-ordered Helical Nanofilament Assembly Aligned by Nematic Director Field” Adv. Func. Mater. 査読あり オンライン出版済み DOI: 10.1002/adfm.201201889.
2. F. Araoka, G. Sugiyama, K. Ishikawa, H. Takezoe, “Electric-field controllable optical activity in the nano-segregated system composed of rod- and bent-core liquid crystals” Opt. Mater. Express 査読あり 1, 27 (2011)
3. F. Araoka, T. Otani, K. Ishikawa, H. Takezoe, “Spectral blue shift via intermolecular interactions in the B2 and B4 phases of a bent-shaped molecule” Phys. Rev. E 査読あり 82, 041708-1 (2010).

[学会発表] (計 1 件)

1. F. Araoka, G. Sugiyama, K. Ishikawa, H. Takezoe, “Electric-Field-Tunable Optical Activity in the Binary Mixture of the Bent-Core and Calamitic Liquid Crystals” 13th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (FLC 2011), ナイアガラ, オンタリオ州, カナダ, 2011年 8月 29日 - 9月 2日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒岡 史人 (ARAOKA FUMITO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 10467029

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし