

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620112

研究課題名(和文) 超高感度近赤外磁気旋光ファイバプローブの開発

研究課題名(英文) Development of high-sensitive near-infrared magneto-optical fiber probe

研究代表者

渡會 仁 (WATARAI, Hitoshi)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・教授

研究者番号：30091771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、磁気旋光特性の分析化学的利用を目指して、磁気旋光ファイバプローブの開発に向けた基礎的研究を行ったものである。得られた成果を以下に述べる。1) 633nmのレーザーを用いるSagnac効果の測定により、磁気旋光特性を評価する装置を製作した。2) 磁性ナノ粒子分散液の磁気複屈折を、Sagnac効果により生ずる干渉の測定により高感度に測定できることを明らかにした。3) Sagnac効果の測定装置を用いて、磁気線二色性が測定できることを実験的に示した。4) 850nmのレーザーと偏光保持ファイバーおよびファイバー型ポーラライザーを用いて、磁気Sagnac効果を測定するための基本的装置を構築した。

研究成果の概要(英文)：The present study was done to develop the measurement system of magnetic optical rotation using optical fiber. The following results were obtained:1) A new instrument to measure the magnetic optical rotation of liquid and solid samples with high sensitivity was constructed by the application of the principle of Sagnac interference effect. 2) The magnetic birefringence of magnetic nanoparticles in liquids was measured by the measurement of the Sagnac effect due to the application of magnetic field. 3) By the use of the magnetic Sagnac instrument, it was found that the magnetic linear dichroism of the sample could be measured and it could be applied to the magnetic nanoparticles. 4) By using a 850 nm laser, polarization maintaining optical fibers and a fiber polarizer, the instrument to measure the magnetic Sagnac effect was constructed.

研究分野：分析化学

キーワード：Sagnac 効果 磁性ナノ粒子 磁気複屈折 磁気線二色性 磁気旋光 磁気プローブ

1. 研究開始当初の背景

分析試料の分光学的研究は、広い時間スケールと微細な空間分解能を達成しながら進歩しているが、磁場を用いる分光分析法は、ESR や NMR を除くと、ほとんど開発されていない状況である。光物理の分野では、様々な磁気光学効果が知られているが、化学への応用例はまだ少ない。その理由は、化学の分野では、磁場を利用することについての基礎的理解が乏しいためであろう。これは、化学の教育におけるカリキュラムの問題もあるかもしれない。このような状況では、ともかくも様々な試みを行ってみることによって、目的に沿った基礎的な情報を得るための様々な方法を実験的に探索し、試み、学習しつつ発明への道を探るしかないと考えた。本研究では、弱い磁場でも磁気光学効果を生じやすい磁性ナノ粒子を試料とし、磁気複屈折の測定をとおして、将来、生体に応用可能な磁気光学プローブの開発に向けた基礎的な検討を行うこととした。

2. 研究の目的

本研究は、生体において透過性の高い近赤外光領域における磁気光学効果进行分析化学的に利用し、分光法だけでは得られない新たな情報を得る方法を開発することを目的とする。この研究を遂行する上で問題となる事柄を明らかにし、新たな磁気光学分析法を開発する。そして、開発した方法をさらに高感度測定法にする上で有効な方法を提案する。具体的には、磁気旋光特性の高感度測定法の開発であり、そのためには、Sagnac 効果の原理を利用することを検討する。そして、磁気 Sagnac 干渉法を、ファイバー系に展開する。

3. 研究の方法

高感度の磁気光学効果測定法の原理として、Sagnac 効果に注目した。Sagnac 効果は、1913年に Sagnac によって報告された干渉法であり、その高感度特性を利用して、今日、航空機のジャイロや、重力波の測定に利用されている。本研究では、磁気光学効果を、この Sagnac 干渉法により検出することを目指した。そしてまず、装置を自作することとした。まず初めに、比較的近赤外に近い 633 nm の He - Ne レーザーを光源として、Sagnac 干渉計を製作し、磁気に誘起される旋光性の高感度測定法を検討した。同時に、測定されるデータの意味を正しく評価するための解析法についても検討した。最後に、レーザーをより近赤外の 850nm のものに変えて、ファイバー系への展開について検討した。磁気光学特性の測定対象としては、磁場への感応性の高いマグネタイトを主成分とする磁性ナノ粒子の分散液を選んだ。

4. 研究成果

(1)磁気 Sagnac 干渉計の製作
He-Ne レーザーを光源とし、偏光ビームスプ

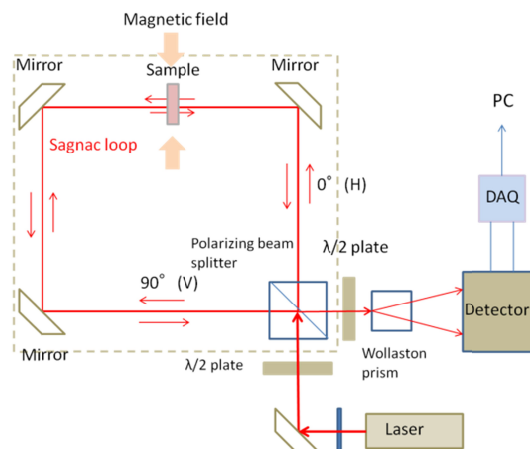


図1 製作した磁気 Sagnac 干渉計

リッターと三枚のミラーを用いてサニャックループを構成した。レーザー光を半波長板により 45° に傾けて偏光ビームスプリッターに導入し、右回りに垂直偏光を、左回りに水平偏光を同じ光軸上を周回させ、再度偏光ビームスプリッターに導入した。このとき、両ビーム間の位相に差があると干渉が生じる。これを検出するために、再結合して出てきたビームを半波長板で 45° 回転し、Wollaston プリズム(10°:1)に導入して 45° 成分と 135° 成分に分けてその光強度をバランス検出器を用いて測定した。両光強度を Ps および Pr とし、Ps=Pr となるように光学系を調整すると、両ビーム間の位相差は 90° となる。試料を周回ビームに置いたとき、両ビーム強度に差が生じると、それは位相差が生じたことを示し、次の式により解釈できる。

$$\frac{P_s - P_r}{P_s + P_r} = \cos \Delta\phi$$

ここで、 $\Delta\phi$ は位相差を表わす。

(2)まず、製作した装置が干渉計として動作するか否かを、水晶単結晶の z カットプレート (10mm x 10mm x 5mm) を用いて確認した。水晶板をビームに対して垂直に配置し、ビームに垂直 (鉛直) な軸に対して $\pm 10^\circ$ の範囲を 1 度刻みで回転した。この回転により、水晶板は複屈折の程度を変化させる。測定では、ゼロ度において Ps=Pr となるようにミラーを調整した。結果は、0 度で極小の予測式に近い放物線状の形を示した。この測定結果より、製作した装置が、干渉計として正常に働くことを確認した。

(3)酸化鉄 (マグネタイト) のナノ粒子からなる磁性ナノ粒子分散水溶液を光路長 1mm の石英セルに入れ、ビームがセルの中心部を通るように設置した。この状態で、Ps=Pr となるようにミラーを調整した。磁場を、ビームの横方向から印加すると、磁場の強さに応じて $(P_s - P_r) / (P_s + P_r)$ が増大した。この結果から位

相差 $\Delta\phi$ を求めた。得られた結果は、磁場の強度に依存して、位相差が 90° から減少したことを示した。すなわち、磁性ナノ粒子分散液が、磁気複屈折を示したことを意味する。この磁気複屈折は、磁性ナノ粒子の濃度の増大とともに増大する傾向を示した。

磁性ナノ粒子の磁気複屈折は、ナノ粒子を取り囲む高屈折率成分の空間分布状態を反映すると考えられる。実際、オクタデシルトリメチルアンモニウムイオンの溶液では、ミセルの形成を反映する結果が得られた。今後、さらに詳細に測定を進めるとともに、様々な系に展開する予定である。

(4) オープンループによる Sagnac 干渉の測定に成功したので、これをファイバー系で実現するための装置を構築した。偏光保持ファイバーおよびファイバー型ポラライザーにより干渉システムを製作した。850nm のレーザーを光源として、システムの基本動作を確認した。今後、生体と類似の組成をもつ試料に適用する予定である。

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 8 件)

Watarai, Hitoshi; Duc, Hoang Tring Tien; Lan, Tran Thi Ngoc; Zhang, Tianyi; Tsukahara, Satoshi, Zero-velocity magnetophoretic method for the determination of particle magnetic susceptibility, Anal. Sci. 査読有, 30 巻, 2014, 745 - 749 DOI:10.2116/analsci.30.745

Watarai, Hitoshi; Gangopadhyay, Palash; Norwood, Robert A; Peyghambarian, Nasser, Total internal reflection magneto-optical detection of dysprosium(III) ions adsorbed at liquid-liquid interface, Chem. Lett., 査読有, 43 巻, 2014, 1651-1652. DOI:10.1246/cl.140566

Watarai, Hitoshi, Interfacial molecular aggregation in solvent extraction systems, Ion Exchange and Solvent Extraction, 査読有, 21 巻, 2014, 159-195.

Watarai, Hitoshi; Hiramatsu, Fumie; Duc, Hoang Trong Tien; Lan, Tran Thi Ngoc, Induced optical chirality of porphyrin J-aggregates with 2-alkyl alcohol in a microemulsion system, Chem. Lett., 査読有, 43 巻, 2014, 1257-1259. DOI:10.1246/cl.140366

Watanabe, Shiori; Watarai, Hitoshi, Acceleration of insulin amyloid fibrillation at liquid-liquid interfaces, Bull. Chem. Soc. Jpn, 審査有, 88 巻, 2015, 955-962. DOI:10.1246/bcsj.20150058.

Matsuura, Kimika; Watarai, Hitoshi,

Chiral interaction between bilirubin and poly-L-lysine at liquid-liquid interface, Bull. Chem. Soc. Jpn, 審査有, 88 巻, 2015, 1716-1718. DOI:10.1246/bcsj.20150236

Suwa, Masayori; Tsukahara, Satoshi; Watarai, Hitoshi, Faraday rotation imaging microscope with microsecond pulse magnet, J. Mag. Mater. 査読有, 393 巻, 2015, 562-568. DOI:10.1016/j.jmmm.2015.06.031

Xie, Kai-Xin; Cao, Shuo-Hui; Liu, Qian; Cai, WEi-Peng; Huo, Si-Xin; Watarai, Hitoshi; Li, Yao-Qun, Modulation of surface plasmon coupled emission (SPCE) by a pulsed magnetic field, Chem. Comm. 査読有, 51 巻, 2015, 12320-12323. DOI:10.1039/C5CC03400K

[学会発表](計 7 件)

渡會 仁, Chen Siyu, サニャック干渉法による磁性ナノ粒子溶液の磁気複屈折測定, 第 63 回日本分析化学会年会, 2014 年 9 月 19 日, 広島大学(東広島市)

渡會 仁, 倉橋悠里子, シリカゲル上に生成するポルフィリン会合体によるキラル分子の検出, 第 75 回日本分析化学会討論会, 2015 年 5 月 23 日, 山梨大学(山梨市甲府市)

渡會 仁, 櫻井 花, 櫻井 菜, 磁気線二色性スペクトルによる磁性ナノ粒子の分散状態の評価, 第 64 回分析化学会年会, 9 月 10 日, 九州大学(福岡県福岡市)

H. Watarai, Magneto-Optical Measurements of Magnetic Nanoparticles in Solution and Interface, 5th International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties 2015”(NAP2015), 2015 年 9 月 17 日, Lviv, Ukraine

H. Watarai, Magneto-Optical Measurements of Magnetic Nanoparticles in Solution and Interface, International Conference on Magneto-Science 2015 (ICMS2015), 2015 年 10 月 30 日, Hotel Buena Vista (長野県松本市)

H. Watarai, Prospects of Magnetoanalytical Science; Application of magnetophoresis and magneto-optical spectrometry, Pacificchem 2015, 2015 年 12 月 15 日, Hawaii, Honolulu (USA)

渡會 仁, Zhijin Chen, Ting Hui Yu, 横磁気 Kerr 効果を用いる微量磁性ナノ粒子分散液の磁化測定, 日本化学会第 96 年会, 2016 年 3 月 26 日, 同志社大学(京都府京田辺市)

渡會 仁, Ziyu Chen, 磁場により誘起される磁性ナノ粒子分散液のサニャック効果と線二色性, 第 76 回日本分析化学会討論会, 2016 年 5 月 28 日, 岐阜薬科大学(岐阜県岐阜市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡會 仁 (WATARAI, Hitoshi)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究

センター・招聘教授

研究者番号：30091771