

二光子励起による光運動材料の精密駆動

Precise Actuation of Photomobile Materials by Two-Photon Excitation

応用化学専攻 佐々木 翔大

SASAKI Shota

1. 緒言

近年, 光をエネルギー源として材料自身が変形し, 光-力直接変換が可能な光運動材料に注目が集まっている. 光運動材料は原理的にデバイスを小型軽量化できるため, マイクロサイズのアクチュエーター材料として利用する研究が盛んに行われている. アゾベンゼンを組み込んだ架橋液晶高分子フィルムに紫外光を照射すると, アゾベンゼンのトランス-シス光異性を引き金にして, 液晶分子の配向変化がフィルム表面領域のみで誘起される. その結果, 表面層が異方的に収縮し, フィルムが屈曲する.¹

従来の一光子吸収に基づく架橋アゾベンゼン液晶高分子駆動では, フィルム表面近傍に存在するアゾベンゼン分子が光を吸収し変形が起こるため, 励起光が到達しない材料深部のアゾベンゼンを活用した変形を誘起することはできなかった. 一方, 分子が同時に二つの光子を吸収して励起される二光子吸収は, 集光レーザー光の焦点付近という光子密度が極めて高い空間でのみ起こるため, μm - nm スケールで光化学反応の領域を三次元空間選択的に制御できる.² 光運動材料中のアゾベンゼンを二光子吸収によりトランス-シス光異性化できれば, 材料の任意の位置で収縮を起こすことが可能となり, 光運動を三次元空間において自在に精密制御できると考えた(図1).

そこで本研究では, 二光子吸収に有利な広い π 共役系を有するアゾトラン分子の二光子吸収特性を解析し, 架橋アゾトラン液晶高分子フィルムの二光子精密駆動を検討した.

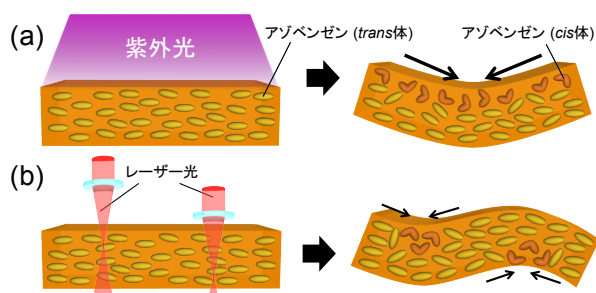


図1. 光屈曲の模式図.

(a) 一光子駆動, (b) 二光子駆動.

2. 実験

図2に本研究で用いたアゾトラン液晶モノマー(A9ABT)およびアゾトラン液晶架橋剤(DA9ABT)の構造式を示す. 架橋アゾトラン液晶高分子フィルムはA9ABT(40 mol%), DA9ABT(60 mol%), 熱重合開始剤の混合物を, 配向処理を施した液晶セルに封入し, アルゴン雰囲気下, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (液晶相温度)で熱重合することにより得た.

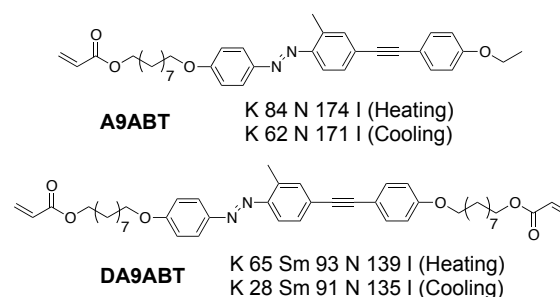


図2. 本研究で用いた化合物の構造式

2-1. 二光子吸収断面積測定

励起光にフェムト秒レーザーパルス(波長: $580\text{--}900\text{ nm}$, 半値全幅: $90\text{--}150\text{ fs}$, 繰り返し周波数: 1 kHz , 強度: $0.05\text{--}0.4\text{ mW}$)を用い, Z-スキャン法²によりA9ABT, DA9ABTのトルエン溶液(3 mM)および架橋アゾトラン液晶高分子フィルムの二光子吸収断面積を測定した.

2-2. 二光子屈曲挙動観察

フェムト秒レーザーパルス(波長: 650 nm , 半値全幅: 100 fs , 繰り返し周波数: 1 kHz , 強度: $3\text{--}5\text{ mW}$)をシリンドリカルレンズ(焦点距離: 100 mm)または対物レンズ(焦点距離: 1.4 mm)により集光し, 光路上に架橋アゾトラン液晶高分子フィルム(厚さ: $20\text{ }\mu\text{m}$)を設置して屈曲挙動を観察した.

3. 結果と考察

図3にA9ABT, DA9ABTの二光子吸収スペクトル, 表1に波長 650 nm における二光子吸収断面積を示す. アゾトランは波長 650 nm 付近に二光子吸収極大が存在することが判明した.

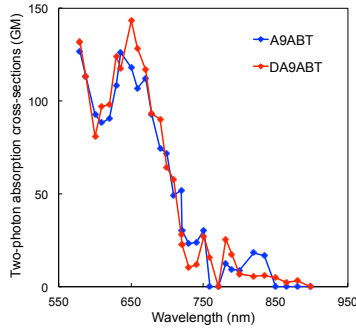


図3. アゾランの二光子吸収スペクトル

表1. アゾランの二光子吸収断面積 (650 nm)

Compound	$\sigma^{(2)}$ (GM)
A9ABT	123 ± 27
DA9ABT	128 ± 21

図4に架橋アゾラン液晶高分子フィルムの波長650 nmにおける二光子吸光度 q_0 の光強度依存性, 表2に二光子吸収断面積の配向依存性を示す. レーザーパルスの偏光方向と液晶分子の配向が平行の場合(V), 二光子吸収断面積は溶液と比べておよそ2.7倍程度大きい値が得られたが, 垂直の場合(H), ほとんど二光子吸収は起こらなかった. これは二光子吸収断面積に分子形状に基づく異方性があり, 分子長軸方向の二光子吸収断面積が大きいためであると考えている.

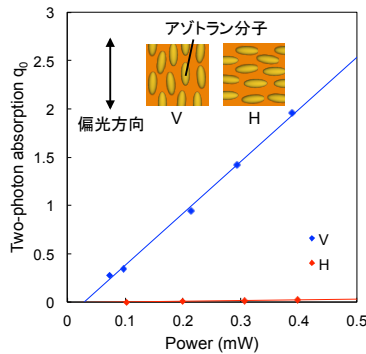


図4. 二光子吸光度の光強度依存性

表2. 二光子吸収断面積の配向依存性 (650 nm)

配向方向	$\sigma^{(2)}$ (GM)
V	340 ± 43
H	5 ± 1

図5に光路上に2枚のフィルムを設置し, シリンドリカルレンズにより集光したフェムト秒レーザーパルスを照射した時の光屈曲挙動を示す. 焦点に設置したフィルムは光源に向かって屈曲したが, 焦点から離れた位置に設置したフィルムは屈曲しなかった. 焦点から離れた位置では二光子吸収に必要な光強度に達していないため, 焦点に設置したフィルムのみを選択的に駆動できたと推察している.

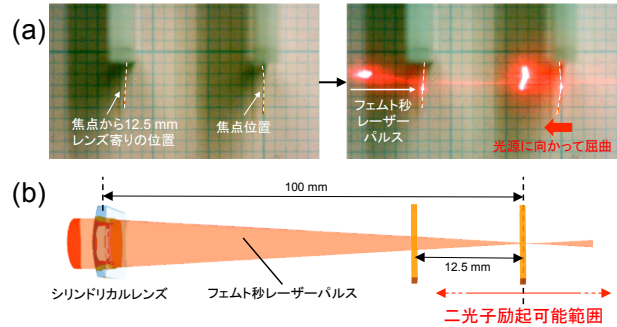


図5. (a)光屈曲挙動, (b)セットアップ模式図.

図6にフェムト秒レーザーパルスを対物レンズにより集光し, フィルムを裏側近傍が焦点の位置となるように設置した時の光屈曲挙動を示す. フィルムは光源から離れる方向に屈曲した. これはフィルムの裏側近傍のアゾランを選択的に光異性化させることができたためであると考えている.

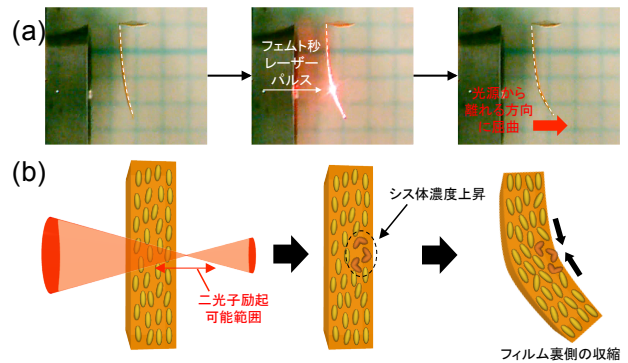


図6. (a)光屈曲挙動, (b)屈曲メカニズム.

4. 結論

アゾラン分子の二光子吸収特性を測定したところ, 波長650 nmにおいて大きな二光子吸収断面積を持つことが分かった. また, 一軸配向フィルムではアゾラン分子長軸と偏光方向を平行にすることにより, さらに効率よく二光子励起できることが判明した. フィルムの二光子駆動実験において, 空間選択性を駆使したフィルムの選択駆動や裏側励起を実現することができた.

参考文献

- (1) Y. Yu, M. Nakano and T. Ikeda, *Nature* **2003**, 425, 145.
- (2) M. Pawlicki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3244.

論文・学会発表

- S. Sasaki *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
 21th International Symposium on ADMD 2017
 2017年日本液晶学会討論会 他10件