

令和元年5月10日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04224

研究課題名（和文）光信号の実時間動的増幅を可能とするフォトリフラクティブ強誘電性液晶ブレンドの開発

研究課題名（英文）Development of photorefractive ferroelectric liquid crystals for real time amplification of optical signals

研究代表者

佐々木 健夫（Sasaki, Takeo）

東京理科大学・理学部第二部化学科・教授

研究者番号：80261501

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題は、液晶系フォトリフラクティブ材料を用い、光信号増幅システムを実用化レベルに持っていくこと目標としたものである。そのために、優れたフォトリフラクティブ特性（高い回折効率、大きな利得定数、速い応答）を示す強誘電性液晶材料の設計指針の探求を行った。スメクチックC相を示す液晶にごく少量のキラル化合物を混合したもので大きなフォトリフラクティブ効果が得られた。これは、今まで予想されていた結果とは全く異なっており興味深い。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトリフラクティブ効果に及ぼす材料的な要因は多岐にわたる。平成30年度は平成29年度に引き続き液晶材料の組成に重点を置き、各種強誘電性液晶のフォトリフラクティブ特性の違い、光導電性化合物による違い、光導電性キラルドーパントを含む強誘電性液晶混合物の開発の3項目について検討を行った。アルキル鎖の長さが異なる液晶性化合物を混合すると欠陥が少なく光散乱の小さなモノドメイン相を形成しやすいことが分かった。また、ごく少量のキラル化合物を混合したスメクチックC液晶が特異的な性能を示すことを明らかにした。これは光学材料開発の新しい指針の一つとなる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research subject is to bring the optical signal amplification system to practical level using liquid crystal photorefractive material. For that purpose, the design guidelines for ferroelectric liquid crystal materials showing excellent photorefractive properties (high diffraction efficiency, large gain constant, fast response) were explored. A large photorefractive effect was obtained with liquid crystals exhibiting a smectic C phase mixed with a very small amount of a chiral compound. This is quite different from the results expected so far and is interesting.

研究分野：液晶

キーワード：強誘電性液晶 フォトリフラクティブ効果 非線形光学材料 ホログラム 光増幅

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

フォトリラクティブ効果については、これまでに3Dディスプレイや歪画像の修復素子を目指した研究が行われている。しかし、応答時間についてのブレイクスルーが無かったため、光信号の増幅についての研究は非常に稀である。当然、実時間で変化する光信号を増幅する材料についての報告は皆無とっていい。実用化のための応答時間の問題を突破しているのは、現時点では強誘電性液晶材料だけである。フォトリラクティブ強誘電性液晶による高速選択的光増幅システムはまさに光学トランジスタの実現であり、その用途は広大である。安全安心のための光センサーとして有用であるだけでなく、位相共役波を容易に発生できるので、光信号が光学素子中の屈折率の不均一性によって歪められても(位相歪み)、簡単に修正できる。光波の位相を自由に制御できるので、フーリエ光学に基づく様々な素子を実現することができる。

### 2. 研究の目的

光の選択的増幅(光学トランジスタ)についての基礎的研究である。近年、環境認識技術を用いた自動車の運転支援システムが注目を集めている。運転支援システムの要素技術の一つにレーザーレーダー(LIDAR)による歩行者・障害物検出がある。これは物体にレーザー光を照射し、その反射光から、物体の位置や移動速度を計測するものである。如何にして物体からの反射光を高感度に検出するかがこの技術の要となる。金属や固いものは、LIDARだけでなくミリ波やレーダーによっても容易に検出できるが、生体などの柔らかい物体からの反射光は検出が容易ではない。弱い反射光を検出するために検出器の感度を上げれば、背景光(ノイズ)も大きくなってしまふ。そこで重要となるのが選択的な高感度化である。特定の光(波長、位相、偏光面が決まった光)だけを選択的に増幅する技術があれば、この問題を解決することができる。そのような技術を可能にするのが、フォトリラクティブ効果と呼ばれる現象である。本研究では、申請者らが見出したフォトリラクティブ強誘電性液晶を基材として、高速かつ高感度に信号光を増幅する材料を開発し、動体からの信号光のリアルタイム選択増幅を実現することを目的とする。

### 3. 研究の方法

フォトリラクティブ効果を原理とする光信号増幅システムを実用化レベルに持っていくこと目標とする。そのために、優れたフォトリラクティブ特性(高い回折効率、大きな利得定数、速い応答)を示す強誘電性液晶材料の設計指針を探索する。まずは強誘電性液晶におけるフォトリラクティブ効果の発現メカニズムの詳細についての知見を得ることが必要である。強誘電性液晶材料は様々な化合物からなる混合物であるので、それら各化合物の構造や組成を検討しなければならない。さらに強誘電性液晶材料では配向状態の制御も重要な要素であるので、その検討も行わなければならない。また、フォトリラクティブ強誘電性液晶を用いて、どのような現実的デバイス(実用に耐えるデバイス)が可能であるのかを探索する。

### 4. 研究成果

(1)本研究課題は、液晶系フォトリラクティブ材料を用い、光信号増幅システムを実用化レベルに持っていくこと目標としたものである。そのために、優れたフォトリラクティブ特性(高い回折効率、大きな利得定数、速い応答)を示す強誘電性液晶材料の設計指針の探索を行った。強誘電性液晶材料は様々な化合物からなる混合物であるので、それら各化合物の構造や組成の検討が重要である。さらに強誘電性液晶材料では配向状態の制御も重要な要素である。強誘電性液晶のフォトリラクティブ効果に及ぼす材料的な要因は多岐にわたる。平成30年度は平成29年度に引き続き液晶材料の組成に重点を置き、各種強誘電性液晶のフォトリラクティブ特性の違い、光導電性化合物による違い、光導電性キラルドーパントを含む強誘電性液晶混合物の開発の3項目について検討を行った。アルキル置換基の長さが異なるフェニルピリミジン系をメソゲンとするスメクチック液晶を様々な割合で混合し、光散乱等の検討を行った。アルキル鎖の長さが異なる液晶性化合物を混合すると欠陥が少なく光散乱の小さなモノドメイン相を形成しやすいことが分かった。そして、ターチオフェンおよびクォーターチオフェンを光導電性部位として持つ光導電性キラルドーパントを合成した。これらをスメクチック液晶混合物に混合し、その強誘電性と光散乱を評価した。キラル部分の濃度がフォトリラクティブ効果に及ぼす影響について詳しい検討を行った。スメクチックC相を示す液晶にごく少量の弱キラル化合物を混合したもので大きなフォトリラクティブ効果が得ら

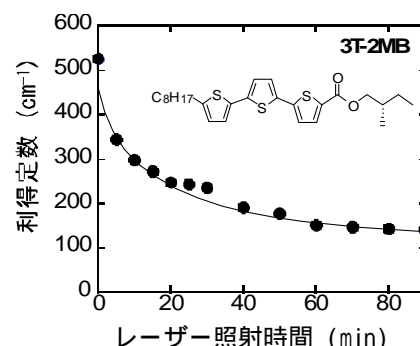


図1 2光波結合利得定数の時間変化。レーザー光を当てっぱなしにしておくと利得定数が小さくなる

れた。これは、今まで予想されていた結果とは全く異なり興味深い。

(2) 光導電性キラルドーパントの耐久性  
 ターチオフェン系光導電性キラルドーパントを含む強誘電性液晶に定常光レーザーを照射してフォトリフラクティブ効果を発現させていると、時間とともに利得定数が小さくなる(図1)。オリゴチオフェンでは光化学反応による2量化などが生じる可能性がある。そこで、反応点になりそうな部位にメチル基を導入したものを合成して検討を行った(図2)。すると、メチル基の導入に関わらず利得定数が小さくなることが認められた(図3)。いったん利得定数が小さくなった試料を暗所で放置して再度実験を行うと利得定数の大きさは復活していた。また、NMRやIRスペクトルを調べると、ターチオフェン系光導電性キラルドーパントの構造に変化は見られなかった。これらのことより利得定数の減少はターチオフェン骨格の光化学反応ではなく、光電子移動によって生じたイオン種が電極に吸着されることによることが示唆された。そこで交流電界を印加しながら2光波結合実験を行うと、利得定数の減少が抑えられることが確認された(図4)。これらのことより、光導電性色素を含む液晶フォトリフラクティブ材料では、定常光照射下では生じたイオン種の電極への吸着によってフォトリフラクティブ効果が減衰するが、交流電界を試料に印加することで耐久性を高められるということがわかった。

(3) フォトリフラクティブ強誘電性液晶の作動波長の長波長化  
 液晶に混合する光導電性色素を変えることでフォトリフラクティブ効果を誘起する波長を選択することができる。フォトリフラクティブ効果によって体積格子を作るためには、使用するレーザーの波長が色素の吸収帯の裾にある必要がある。レーザーの波長が吸収帯のピーク位置になってしまうと材料の表面近傍でレーザー光が吸収されてしまい、材料内部に明瞭な体積格子を作れなくなるからである。図5に示す光導電性化合物を強誘電性液晶に混合したもののフォトリフラクティブ効果が検討された。これらの光導電性化合物は500 nmより長い波長の光を吸収する。しかし、分子構造が大きくなるために液晶との相溶性が低くなる。液晶の配向状態を乱さずに混合するためには、光導電性化合物の濃度を1 wt%より低くする必要がある。光導電性化合物の濃度が低いいためフォトリフラクティブ効果は小さくまた応答速度も遅いが、600 nmより長い波長でもフォトリフラクティブ効果が生じている。

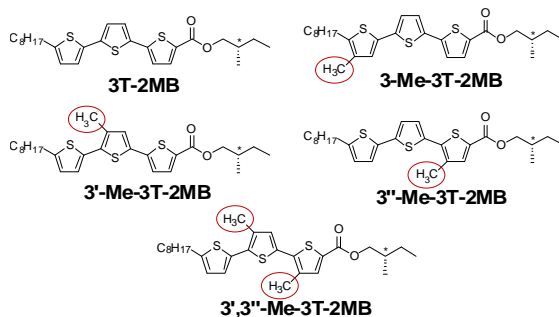


図2 立体障害を導入して光化学反応を生じ難くした光導電性キラルドーパント

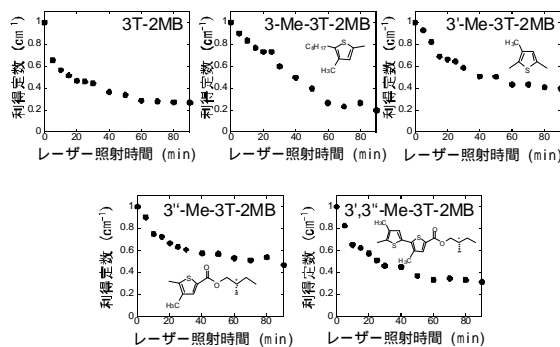


図3 立体障害を導入した光導電性キラルドーパントを使った場合でも、利得定数は減衰する

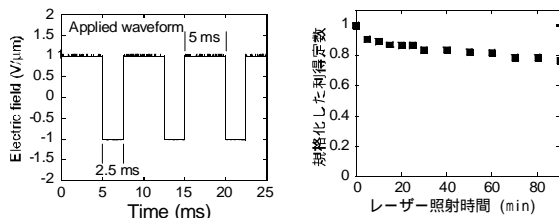


図4 交流電界を印加した場合の利得定数の時間変化。減衰が抑えられている

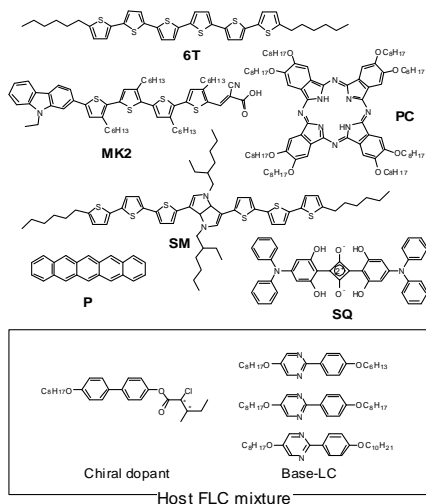


図5 長波長用光導電性化合物と母体液晶

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ] (計 5 件)

Molecular Design for Preparation of Hexagonal-Ordered Porous Films Based on Side-Chain-Type Liquid Crystalline Star Polymer

Y. Naka, H. Takayama, T. Koyama, K. V. Le, and T. Sasaki  
Langmuir, 34, 6210-6216 (2018).

Chiral lyotropic chromonic liquid crystal composed of disodium cromoglycate doped with water-soluble chiral additives

T. Shirai, S. Min, K. Nakamura, A. Yamaguchi, Y. Naka, T. Sasaki, C. Noel, and K. V. Le  
Soft Matter, 14, 9, 1511-1516 (2018).

Enhancement of Photosensitivity of Photorefractive Ferroelectric Liquid Crystal Blends to Green and Red Wavelength Regions Using Oligothiophene Photoconductive Dopants

T. Sasaki, S. Morino, A. Sumiya, Y. Yamamoto, M. Nakano, K. V. Le, Y. Naka, and T. Sassa  
J. Phys. Chem. C, 121, 16951-16958 (2017).

Laser irradiation durability of photorefractive ferroelectric liquid crystal blends containing terthiophene photoconductive chiral dopants

T. Sasaki, M. Yoshino, Y. Naka, K. V. Le and T. Sassa  
RSC Adv., 6, 70573-70580 (2016).

Dismantlable Thermosetting Adhesives Composed of a Cross-Linkable Poly(olefin sulfone) with a Photobase Generator

T. Sasaki, S. Hashimoto, N. Nogami, Y. Sugiyama, M. Mori, Y. Naka, and K. V. Le  
ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 5580-5585 (2016).

### [ 学会発表 ] (計 2 2 件)

Photorefractive effect of smectic-C liquid crystals containing a small amount of chiral compounds

Takeo Sasaki

SPIE Optics+Optoelectronics 2019

2019年4月1日 ~ 4月4日

Large Photorefractive Effect Observed in Smectic Liquid Crystal Blends Containing Small Amount of Chiral Compound

Takeo Sasaki

PHOTONICS2018 The International Conference on Fiber Optics and Photonics

2018年12月12日 ~ 12月15日

イソシアネート架橋剤を含むポリオレフィンスルホン系解体性接着剤

小泉綾音、レバンコア、佐々木健夫

第 67 回高分子討論会

2018年9月12日 ~ 9月15日

ツイスト・ベンドネマチック相を有する屈曲性液晶におけるキラリティの影響

高橋佐和子、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫

2018年度日本液晶学会討論会

2018年9月4日 ~ 9月7日

強誘電性液晶を用いたフォトリフラクティブ効果による画像光信号増幅

舟田晃一、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫

2018年度日本液晶学会討論会

2018年9月4日 ~ 9月7日

フォトリフラクティブ強誘電性液晶用クォーターチオフェン系光導電性キラルドーパントの開発

角坂美保、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫

2018年度日本液晶学会討論会

2018年9月4日 ~ 9月7日

クロモニック液晶におけるキラリティの影響  
白井達也、ミンシュライ、ノエルクラーク、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫  
2018年度日本液晶学会討論会  
2018年9月4日 ~ 9月7日

コレステリック液晶中におけるバブルドメインの構造と高分子化の検討  
高橋佐和子、堀江啓介、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫  
2018年度日本液晶学会討論会  
2018年9月4日 ~ 9月7日

フォトリフラクティブ強誘電性液晶セルの配向処理の検討  
寺園竜也、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫  
2018年度日本液晶学会討論会  
2018年9月4日 ~ 9月7日

Photorefractive Effect in Ferroelectric Liquid Crystal Blends Containing  
Oligo-thiophene Photoconductive Dopant  
Takeo Sasaki  
ICAOP-2017  
2017年11月23日 ~ 11月26日

Light amplification by photorefractive ferroelectric liquid crystal blends measured  
at 532 nm and 638 nm  
Takeo Sasaki, Yumiko Naka and Khoa V. Le  
Optics of Liquid Crystals 2017  
2017年9月25日 ~ 9月29日

高分子フォトリフラクティブ材料の記録特性の検討  
戸田智之、佐々木健夫、レバンコア  
第66回高分子討論会  
2017年9月20日 ~ 9月22日

クロモニック液晶を架橋剤としたヒドロゲルの作成および物性評価  
中村圭太、吉岡啓、白井達也、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫  
2017年日本液晶学会討論会  
2017年9月13日 ~ 9月15日

光導電性を有するキラルドーパントの開発  
祝実穂、中裕美子、レバンコア、佐々木健夫  
2017年日本液晶学会討論会  
2017年9月13日 ~ 9月15日

複数のキラル部位を有する光導電性キラルドーパントを用いたフォトリフラクティブ強誘  
電性液晶ブレンド  
須田達也、レバンコア、佐々木健夫  
2017年日本液晶学会討論会  
2017年9月13日 ~ 9月15日

ターチオフェン系高分子により安定化した強誘電性液晶によるフォトリフラクティブ効果  
中野仁哉、レバンコア、佐々木健夫  
2017年日本液晶学会討論会  
2017年9月13日 ~ 9月15日

Photodetachable Adhesives Composed of Photodepolymerizable Poly(olefin sulfone)s  
Takeo Sasaki, Khoa V. Le  
Biospectrum2017  
2017年8月25日 ~ 8月26日

可塑剤を添加したポリオレフィンスルホンの二液混合型光剥離性解体性接着剤への応用  
小野真太郎、佐々木健夫、レバンコア  
第66回高分子討論会  
2017年8月20日 ~ 9月22日

Dynamic amplification of light signals in photorefractive ferroelectric liquid crystal blends containing photoconductive chiral dopant

Takeo Sasaki

SPIE Optics+Photonics

2017年8月6日 ~ 8月11日

Photo-detachable adhesives composed of photo-depolymerizable poly(olefin sulfone)s

Takeo Sasaki, Khoa V. Le, Yumiko Naka

Green Chemistry and Technology 2017

2017年7月24日 ~ 7月26日

⑳ Light amplification by photorefractive ferroelectric liquid crystal blends containing quarter-thiophene photoconductive chiral dopant

Takeo Sasaki, Takuya Hara, Yuuta Yamamoto, Yumiko Naka and Khoa Van Le

SPIE Optics+Optoelectronics

2017年4月24日 ~ 4月27日

㉑ Photoinduced Depolymerization of Poly(olefin sulfone)s and Application to phorodetachable Adhesives

Takeo Sasaki

Materials Science: An Interdisciplinary Approach to Science & Technology

2016年11月28日 ~ 11月30日

〔図書〕(計 2件)

The Photorefractive Effect in Liquid Crystals

Takeo Sasaki, Khoa Van Le, Yumiko Naka and Takafumi Sassa

Liquid Crystals - Self-Organized Soft Functional Materials for Advanced Applications (Irina Carlescu (Ed) Intech), Chapter 5, 76-97 (2019).

Poly(olefin sulfone)s

Takeo Sasaki, Khoa Van Le and Yumiko Naka

Alkenes and Olefins (R. Davarnejad and B. Sajjadi (Ed) InTech), Chapter 5, 121-144 (2018)

〔その他〕

ホームページ等

[https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/photoref/kennkyu\\_ni\\_tuite.html](https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/photoref/kennkyu_ni_tuite.html)

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：佐々木健夫

ローマ字氏名：Takeo Sasaki

所属研究機関名：東京理科大学

部局名：理学部第二部化学科

職名：教授

研究者番号(8桁)：80261501

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。