

## 多光子円偏光励起によるキラルポリジアセチレン薄膜の形成 Preparation of chiral polydiacetylene films by using multi-photon polymerization

東工大院理工 ○間中 孝彰, 岩本 光正

Tokyo Tech., ○Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto

E-mail: manaka@ome.pe.titech.ac.jp

はじめに キラル共役系高分子は、らせん構造によるナノインダクタやキラル分子との相互作用を利用した新機能発現など、電子・光機能性材料として期待される。しかし、キラル性の導入に必要な触媒が不純物となる可能性があり、不斉触媒を用いないキラル導入がデバイス応用における課題である。我々はこのような背景のもと、新規なキラル高分子の作製手法として円偏光重合に注目し、アキラルなモノマーから実際にキラリティーを有するポリジアセチレンの合成に成功した [1]。ただ、実際の応用に際しては、より大きなキラリティーの誘起や新規な重合プロセスなど、検討すべき課題も多い。本発表では、より微細な構造形成が可能な重合プロセスとして多光子過程に着目し、円偏光多光子吸収によるキラリティー誘起を検討する。

実験 ジアセチレンモノマー（ペンタコサジイン酸 (p-DA) 及び、トリコサジイン酸 (t-DA) モノマー) を真空蒸着によって薄膜を形成した。この薄膜に円偏光パルスレーザー（波長 650 nm と 710 nm）を照射することで光重合を進行させた。吸収スペクトル測定から得た重合度とパルスレーザーの強度との関係から多光子過程を評価し、また CD スペクトル測定からキラル誘起を評価した。

結果及び考察 まず、パルスレーザーと同程度の出力に調整した波長 650 nm の連続光を薄膜に照射し、可視光の連続照射による重合の有無を評価した。その結果、紫外域（波長 220 nm～250 nm）のみに吸収ピークを持つジアセチレンモノマーは、可視光照射では重合が進行しないことを確認した。ついで、パルスレーザー照射による重合を評価するため、波長 650 nm と 710 nm のパルスレーザーを照射（パルス幅：80 fs、繰り返し周波数：1 kHz）し、重合量の光強度依存性を測定した。パルスレーザー照射により無色のモノマー薄膜が青色に変化し、実際に重合が進行したことを確認できた。図 (a) は、青相 PDA の吸収ピークにおける吸収量と重合用パルスレーザー（波長 650 nm）強度の関係を示している。通常の光重合では光強度に対して線形に吸収量が増加するが、ここでは  $\alpha = I^{2.7}$  程度の強度依存性を持ち、3 光子過程が支配的であることがわかる。このことは、モノマーの吸収ピーク位置（ $\sim 6$  eV）と、照射レーザーの波長（ $\sim 2$  eV）からも理解できる。図 (b) は得られた PDA 薄膜の CD スペクトルである。図から明らかなように、左右の円偏光により左右のキラリティーが選択的に誘起されていることがわかる。発表では、波長依存性や微細構造の作製も併せて報告する。

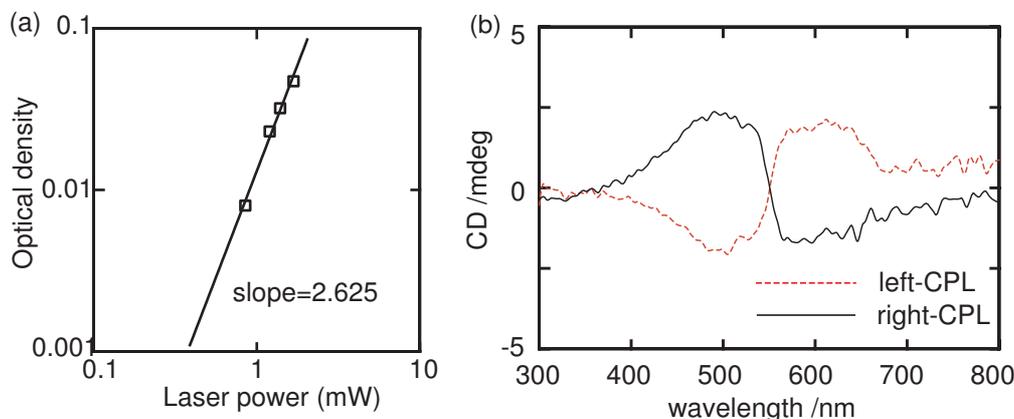


図 (a) PDA 吸収ピークのレーザー強度依存性、および (b) 得られた PDA の CD スペクトル

[1] T. Manaka, H. Kon, Y. Ohshima, G. Zou, M. Iwamoto: Chem. Lett. 35 (2006) 1028.