

低強度光で透過率減衰を示す高分子逆過飽和吸収材料の開発

Development of Reverse Saturable Absorption Polymer

Showing Transmittance Decreasing at Low Intensity Light

農工大院工¹ (M1) 益子 竜司¹, 戸谷 健朗¹, 山下 俊², 渡邊 敏行¹.Grad. Sch. Eng., ¹ Tokyo Univ. of Agri. and Tech., ² Tokyo Univ. of Tech.[○]Ryuji Mashiko, Kenro Totani, Toshiyuki WatanabeE-mail: s192838v@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】 逆過飽和吸収(RSA)は入射光強度の増加に伴って透過率が減衰する現象である。その光制限作用からRSA材料は目や光学センサーの保護を目的とした保護装置や透明な状態から日差しが強さとともに遮光性が向上して不透明になるスマートウィンドウなどへの応用が期待されている。RSAは基底状態より励起状態の方が強い吸収係数をもつときに発現する。しかし、一般的な分子は励起状態の寿命が非常に短く直ちに基底状態へ失活するため、RSAの発現には通常高強度のパルスレーザーを必要とする。また、現在報告されているRSA材料は成型加工性に乏しい材料が多いため実用化が難しいとされる。そこで、本研究は成型加工性に優れた高分子を用いて低強度光でもRSAを示す材料の開発を狙った。低強度光でRSAを発現するためには高い励起状態の生成量子収率と長い励起状態寿命の両方が求められる¹⁾。

当研究室で研究されている Poly(5-acetyl-2-norbornene) (PolyACNB) は非晶性高分子化合物であるため優れた成型加工性を有している。また、励起三重項状態の非輻射失活を抑制する剛直な構造と抗酸化部位を有しているため室温大気下で長寿命な励起三重項状態の形成が可能になる。これらの要因から PACNB は高分子 RSA 材料の有力な候補として考えられる。

本研究では ACNB と可視光で強い励起三重項状態の吸収を示す Pyrene 部位を導入したモノマーを共重合した。この共重合体に光増感剤としてイリジウム錯体をドープすることにより、低強度光で RSA を示す新規高分子 RSA 材料の開発を試みた。

【実験】 Pyrene 部位をもつノルボルネン系モノマー(色素モノマー)を合成した。色素モノマーと ACNB を Grubbs 触媒による開環メタセシス重合することで共重合体を合成した。イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の基底状態からの吸収を測定するために UV-Vis 吸収スペクトル測定を行った。また、色素モノマーの励起三重項状態からの吸収を測定するために過渡吸収スペクトル測定を行った。合成した共重合体に $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を 0.15wt% ドープしたキャストフィルムを作製した。このフィルムに対して 405 nm 半導体レーザーを ND フィルターによって異なる強度で入射し、透過率の入射光強度依存性を評価した。

【結果・考察】 Fig. 3 に $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の UV-Vis 吸収スペクトルと色素モノマーの過渡吸収スペクトルを示した。400~430 nm 付近で $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と色素モノマーはそれぞれ基底状態と励起三重項状態の吸収を示すことが確認された。この結果から本研究で作製した材料系は 400~430 nm 付近で RSA を示すことが考えられる。次に、作製した試料の透過率測定の結果を Fig. 4 に示した。この結果、150 W cm^{-2} から透過率が減衰し始めた。また、180 W cm^{-2} の強度のレーザーを照射したときには約 20% の透過率を示し、線形透過率(30%)よりも透過率が低下していることが確認された。光を吸収した光増感剤である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が色素へ三重項エネルギー移動をすることで効率的な励起状態の蓄積が可能となった。また、色素は高分子中で長寿命な励起三重項状態を形成し、強く光を吸収したため、低強度で透過率減衰し始めたと考えられる。この結果は従来の汎用 RSA 材料と比較して百万分の一ほど低強度での機能発現であり、現在報告されている高分子 RSA 材料としては最も低閾値である。

【参考文献】 1) S.Hirata *et al.*, *Nat. Mater.*, **2014**, 13, 938-946.

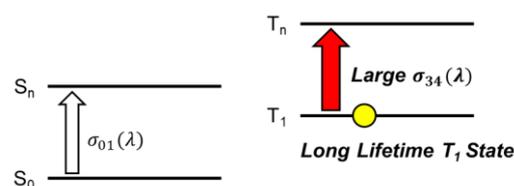


Fig. 1 The mechanism of RSA

$\sigma_{01}(\lambda)$: Absorption coefficient of ground state (S_0)
 $\sigma_{34}(\lambda)$: Absorption coefficient of excited state (T_1)

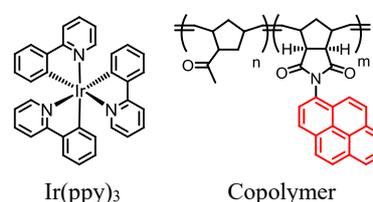


Fig. 2 Chemical structure used in this research

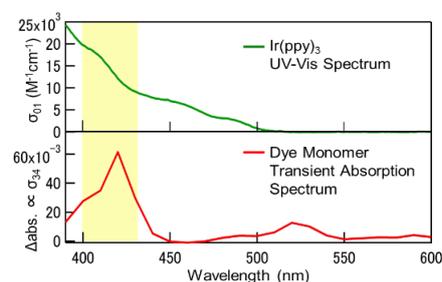


Fig. 3 Absorption spectra

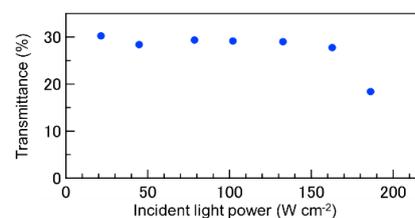


Fig. 4 Change in transmittance