

整理番号	2024-J-012	報告者氏名	佐々木 健夫
------	------------	-------	--------

研究課題名

高感度フォトリフラクティブ液晶の開発とレーザー超音波法への応用

<代表研究者> 機関名： 東京理科大学 職名：教授 氏名：佐々木健夫

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究課題では、大きなフォトリフラクティブ効果を示す液晶組成物を開発し、それをレーザー超音波計測に応用することを試みた。フォトリフラクティブ効果とはホログラムを形成する現象の一つで、光の位相変化の検出に利用することができる。レーザー超音波法とは、物体にパルスレーザーを照射して物体表面で超音波振動を発生させ、それが伝搬する様子を別のレーザー光によって検出する方法である。パルスレーザーと検出レーザーを同じ方向から被検体に照射することで、被検体内部の構造を可視化することができる。レーザー超音波法は非接触で物体の形状や内部構造を計測でき、インフラなどの検査手法として期待されている。フォトリフラクティブ液晶を用いたレーザー超音波装置は我々が新たに発明したもので、2026年2月に特許を取得した。この装置の性能はフォトリフラクティブ液晶の性能によって決まる。大きなフォトリフラクティブ効果を高速に示す液晶が望ましい。本研究では不斉部位を有する新たな光導電性化合物を合成し、これをスメクチック液晶に混合することでフォトリフラクティブ効果を示す液晶組成物を作製した。不斉部位の構造によって、液晶は強誘電性を示すものや強誘電性は示さずフレクソエレクトリック効果のみを示すものが得られた。それらのフォトリフラクティブ効果を測定すると、強誘電性を示さない液晶組成物のほうが約2倍も大きなフォトリフラクティブ効果を示すことがわかった。これはこれまでに知られていなかった新たな知見である。また、液晶のフォトリフラクティブ効果は、応答が高速なので、振動する環境下でもレーザー超音波計測が可能である。

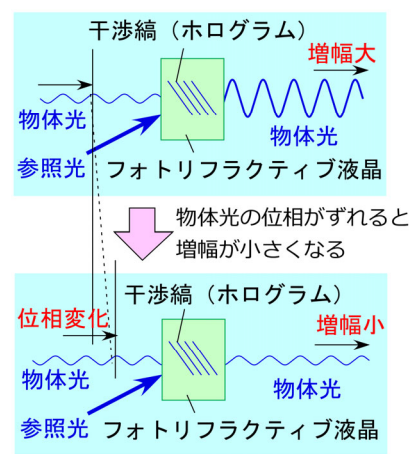


図1 フォトリフラクティブ効果による光の増幅
 フォトリフラクティブ効果は光の位相変化に敏感なため、光の位相がシフトすると光の増幅(透過光強度)が変化する。つまり光の位相変化を光の強度変化として検出できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

論文

(1) Photorefractive Effects in Ferro- and Flexoelectric Liquid Crystal Blends Containing Photoconductive Chiral Dopants with Lactate and Hydroxybutyrate Structures

Maho Hirakawa; Atsushi Seki; Khoa Van Le; Yumiko Naka; Takeo Sasaki

ACS Appl. Opt. Mater. **3** (2), 284-295 (2025). DOI: 10.1021/acsaom.4c00434

(2) Synthesis of poly(olefin sulfone)s that release low-molecular-weight bases by light absorption and investigation of their photoinduced depolymerization

Sumie Takemura, Atsushi Seki, Khoa Van Le, Yumiko Naka, and Takeo Sasaki

ACS Omega, **10**(25):27238-27249 (2025). DOI: 10.1021/acsomega.5c02541

(3) Development of high-sensitivity photorefractive liquid crystals and their application to laser ultrasonics: achieving noise-free measurements

Sasaki, T., Takashi, T., Suzuki, K., Ikeda, G., Kawano, A., Ishii, Y., Le, L. V., Naka, Y.

Liq. Cryst. 1-10 (2024). DOI: 10.1080/02678292.2024.2431810

学会発表（口頭）

(1) Development of photorefractive liquid crystals and their application to laser ultrasonic measurements (**Keynote**)

Takeo Sasaki

SCOPOSIS 2025 (Ahmedabad, India), December 10-12, 2025.

(2) Preparation of high-performance photorefractive liquid crystal blends and their application to laser ultrasonics (**Keynote**)

Takeo Sasaki

SPIE Photonics West 2025 (San Francisco), January 29, 2025.

(3) Detection of phase change of light using photorefractive liquid crystals and their application to laser ultrasonics (**Keynote**)

Takeo Sasaki

SPIE Optics+Photonics 2024 (San Diego), August 18, 2024.

(4) Development of high-sensitivity photorefractive liquid crystals and their application to laser ultrasonics (**Keynote**)

Takeo Sasaki

International Liquid Crystal Conference (ILCC2024), (Rio de Janeiro), July 23, 2024.

(5) Preparation of fast-response photorefractive liquid crystals and their application to coaxial optical laser ultrasonics (**Keynote**)

Takeo Sasaki

SPIE Photonics Europe (Strasbourg) April 7, 2024.

特許

(1) フレクソエレクトリック液晶組成物、液晶素子、レーザー検査システム及び被検体の分析方法

特許第 7818840 号 (P7818840) 発行日 令和 8 年 2 月 24 日(2026.2.24)

発明者：佐々木健夫、中 裕美子、レバンコア、谷上高明、石井行広

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

レーザー超音波法は、非接触で物体の形状や内部構造を調べる方法の一つである (Fig. 1)。製品の検査や、鉄橋やトンネル、パイプラインなどインフラの診断を簡便に行うことができるため、小型で高性能なレーザー超音波測定器が求められている。レーザー超音波法では、先ず物体にパルスレーザーを照射して表面に超音波振動を発生させる。その超音波は物体中を伝搬し、反対面や内部欠陥で反射されて表面に戻ってくる。その超音波振動を別のレーザー光で検出し、パルスレーザー照射から超音波振動検出までの時間を計測する。そうすれば、物体の厚さや内部欠陥の有無を知ることができる。物体に接触することなく測定ができるので、用途が広い。レーザー超音波法では、光を用いて超音波振動を正確に検出することが重要である。しかし、物体からの反射光で振動を読み出す場合、反射光の強弱ではなく位相が変化するだけなので検出が難しい (Fig. 1)。光の位相変化の新しい検出方法として、フォトリフラクティブ効果が期待されている。これは瞬間的にホログラムを形成する現象である。ホログラムは光の干渉によって形成されるものなので、光の位相の変化に敏感である。我々は液晶の特性を利用することで高速かつ大きなフォトリフラクティブ効果を示す材料を開発した。このフォトリフラクティブ液晶をレーザー超音波計測に応用することを試みた。

フォトリフラクティブ効果

物体に反射された光をもう一つの光と干渉させ、その干渉縞を感光性高分子などに記録したものはホログラムと呼ばれる (Fig. 3)。ホログラムは回折格子として働くので、別の光を回折することができる。フォトリフラクティブ効果とは、ホログラムを形成する現象の一つである。フォトリフラクティブ効果によるホログラムは、光吸収によって物質内部に電界が発生し、その電界で電気光学効果が生じて屈折率が変化するというメカニズムで生じる。光導電性と電気光学効果を示す透明物質だけで見られる現象である。光化学反応ではないので書き換え可能なホログラムである。光導電性化合物を混合した強誘電性液晶では、光の干渉によって強誘電性液晶の分極変化を誘起することができる。この様な物質中でレーザー光が干渉すると、以下に記す一連の現象が起こる (Fig. 4)。干渉縞の明るい部分で光導電性化合物が光を吸収して正負の電荷が発生する。この電荷は電子とホールの場合もあるし、正イオンと負イオンの場合もある。外部から電界を印加すれば、これらの電荷は材料中で移動することになる。しかし、正電荷と負電荷では液晶中での移動度に差があるため、負電荷は明部に留まり、正電荷は全体に熱的に拡散する。すると明部は負に、暗部は正に帯電することになる。その結果、干渉縞の明るい部分と暗い部分との間に、電位差（内部電界）が発生する。この内部電界によって液晶の自発分極の向きが変化し、見かけの屈折率が大きく変わる。その結果、Fig. 4 に示す様に屈折率の高低による格子縞（屈折率格子）が形成される。この屈折率格子はホログラムそのものであり、レーザー光を回折することができる。

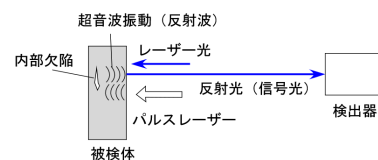


Fig. 1 レーザー超音波法

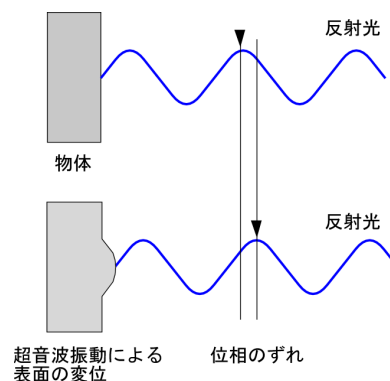


Fig. 2 超音波振動による位相のずれ

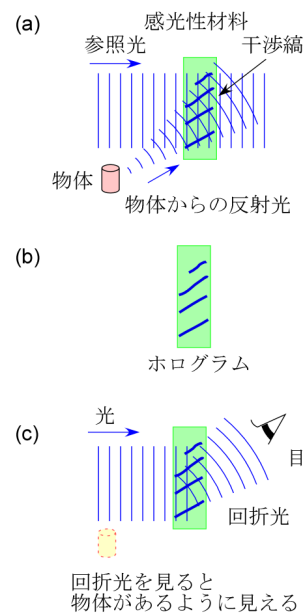


Fig. 3 ホログラム

メカニズムから明らかなように、フォトリフラクティブ効果での屈折率の変化は干渉縞の明るい部分と暗い部分の中間のところでは生じる。最も明るい部分や最も暗い部分では屈折率は変化しない。そのため、屈折率格子の縞模様は干渉縞からずれることになる。このずれが重要で、干渉条件からずれたホログラムは独特の特性を持つ (Fig. 5)。干渉している 2 本のレーザー光のうち、片方の光はもう一方と同じ方向に回折されるが、もう一方の光は回折されずにそのままホログラムを通り抜ける。その結果、干渉している 2 本のレーザー光の強度が、屈折率格子の形成に伴って変化してしまう。片方のレーザー光の透過強度が小さくなると同時に、もう一方のレーザー光の透過強度が対称的に大きくなっていく。これを非対称エネルギー交換と呼ぶ。強誘電性液晶の自発分極の電界応答は高速なので、フォトリフラクティブ効果の応答も高速になる。強誘電性液晶の化学的な特徴は、不斉構造 (キラリティ) を持つことである。液晶分子そのものが不斉構造を持つこともあれば、液晶に不斉構造を持つ別の化合物を混合することもある。不斉化合物と液晶分子が相互作用することで分子集合体全体が対称性の低い構造になる。強誘電性は対称性の低い集合体で発現する性質なので、この不斉化合物が必要なのである。我々は、強誘電性液晶に光導電性化合物を混合した試料のフォトリフラクティブ効果を検討した。

フォトリフラクティブ液晶を用いたレーザー超音波法

我々が見出したフォトリフラクティブ液晶混合物は、既存のフォトリフラクティブ材料に比べて桁違いに速いマイクロ秒の応答と大きな 2 光波結合を示した。2026 年現在では 1500 cm^{-1} の利得定数と $970 \mu\text{s}$ の応答時間を達成している。2 光波結合を利用して、光の位相変化を検出することができる。レーザー超音波法で物体の計測を行う場合の主要な 2 つの光学系を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) はパルスレーザーと検出光を被検体の表と裏から挟むように照射する光学系で、物体の厚さを計測することができる。Fig. 6(b) はパルスレーザーと検出光を同じ方向から被検体に照射するもので、内部欠陥の検出や遠距離計測に適している。いずれの光学系においても、被検体に向けて定常光レーザーを照射し、その反射光をフォトリフラクティブ液晶素子に入射して参照光と干渉させ 2 光波結合させておく。被検体にさらにパルスレーザーを照射して超音波を発生させる。超音波は被検体内部を伝わり表面に現れる。この超音波振動によって定常光レーザー反射光の位相が変動し、2 光波結合が変化する (Fig. 6(c))。この変化を調べることで被検体の厚さや内部構造の非接触形状計測ができるのである。これをレーザー超音波法に用いた場合、検出可能な表面変位の理論上の最小値は結晶やポリマーを用いた場合よりも 1 桁小さくなり、高精度な計測が可能となる。物体としてアルミ板を使用した場合の実施例を Fig. 7 に示す。パルスレーザー照射によって生じたシグナルが、反射光が液晶を透過する強度の変化に現れている。このように液晶を用いるとノイズフリーのデータが得られる。

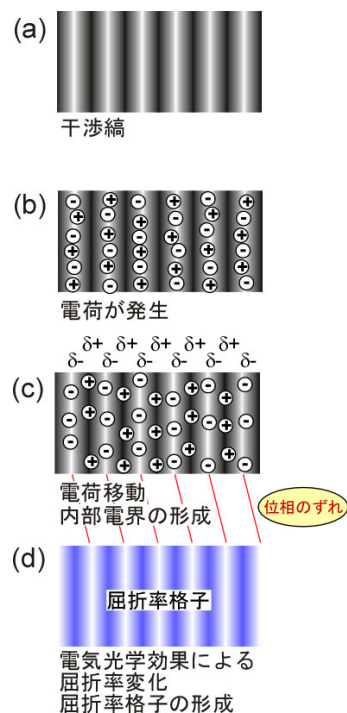
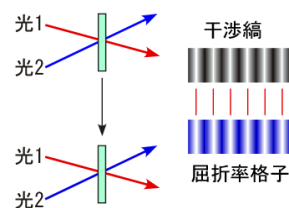


Fig. 4 フォトリフラクティブ効果

(a) 光化学反応による一般的なホログラム



(b) フォトリフラクティブ効果

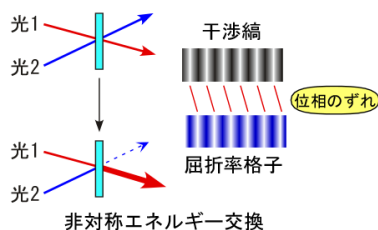


Fig. 5 屈折率格子による光の回折

パルスレーザー照射からシグナルが現れるまでの時間を計測することで、アルミ板の厚さを知ることができる。縦波、横波のアルミ板中での伝達速度は縦波が 6420 m/s であり、横波が 3040 m/s である。これらの速度を用いてアルミ板の厚さを求めると、デジタルマイクロメーター（測定誤差 $0.1 \mu\text{m}$ ）とほぼ同じ値を与えた。縦波、横波のどちらでも同じ制度で測定が可能であった。ドリルでアルミ板に窪みをつけた試料 (Fig. 8(a)) を用いて計測を行った結果を Fig. 8(b) に示す。アルミ板の窪みの形状が信号に現れ、非接触で物体の形状を測定できることがわかる。対象物を 2 次元的に走査することで、対象物の形状の 3 次元画像を得ることもできた (Fig. 8(c))。このようなフォトリフラクティブ効果を用いた超音波探傷についてはこれまでに無機のフォトリフラクティブ結晶を用いたものや、高分子フォトリフラクティブ材料（光導電性高分子に色素を混合したもの）を用いたものが報告されている。しかし、これらの場合では、フォトリフラクティブ効果が遅いため、フォトリフラクティブ素子を振動のない静穏な環境において測定を行う必要があった。フォトリフラクティブ効果の応答が遅い場合では、振動があるとそれだけで屈折率格子がずれて非対称エネルギー交換に変調が生じ、超音波探傷計測が行えないからである。例えば自動車などによって通常的环境下に生じる振動の周波数は 0.1 Hz ~ 数十 Hz （数秒 ~ 数十ミリ秒）であるので、結晶や高分子の応答時間に近く、計測に支障をもたらす。そのため、除振装置を備えた大掛かりな測定装置にならざるを得なかった。しかし、液晶はミリ秒 ~ マイクロ秒で応答するので、振動の影響を受けずに計測を行うことができる。また、これによりレーザー光が透過する途中の空気の密度変化による影響も受けない。パルス光と検出光を同軸で照射する光学系にすることもできる。(Fig. 6(b))。これはパルス光と検出光を同じ方向から被検体に照射するもので、遠く離れたところにある物体の検査ができる。同軸光学系では、物体の内部にある構造を調べることができる。Fig. 9 にアルミ板の内部に穴を開けたものを同軸光学系で計測した結果を示す。目視では内部に穴が開いていることはわからないが、レーザー超音波法で内部の穴の上面を可視化することができている。そして、その穴の上面がアルミ板表面からの 1.4 mm の深さにあることも計測できている。このように、レーザー超音波法は鉄橋の橋梁など離れたところにある構造物の劣化診断などにも用いることができる。液晶素子は大面積化が可能なので、Fig. 8(c) や Fig. 9(b) のデータを一度のレーザーパルス照射で得ることも可能である（ただし時間分解測定可能な 2 次元ディテクターが必要）。フォトリフラクティブ液晶をさらに高感度化していくことで持ち運び可能なハンディ計測器や、非接触で診断をおこなうための医療機器への応用も可能になるであろう。フォトリフラクティブ液晶は液晶性化合物と光導電性化合物との複合体である。化合物の分子構造を工夫することによって作動する波長や感度を変えることができる。液晶を用いたレーザー超音波計測システムの用途は、長距離からのリモート計測というよりはむしろ簡便に持ち運んで計測ができるポータブル計測器であろう。持ち運べる程度の大きさの機材で非接触計測ができればその用途はさまざまに広がる。金属加工などで、高温に加熱された物体についても非接触で計測が可能になる。また、レーザー超音波による非接触計測は消防の現場や原発の維持管理でも求められている。

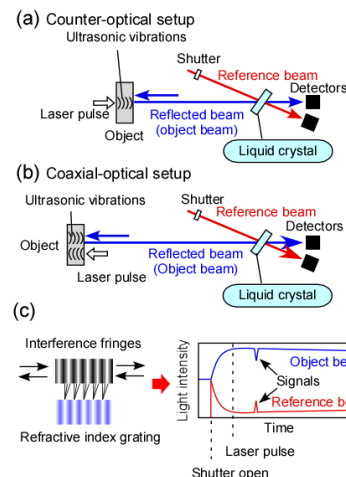


Fig. 6 液晶レーザー超音波の光学系

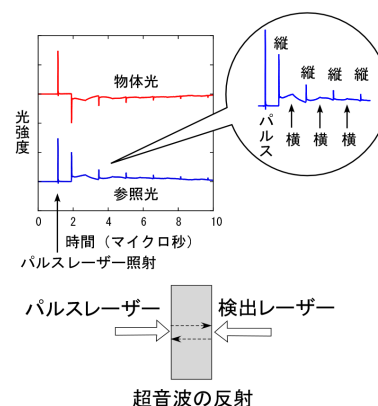


Fig. 7 液晶レーザー超音波の光学系

さらにこれまでに培われた液晶技術をディスプレイ以外の用途へ広げ、新たな産業分野を開拓することにもなると期待される。

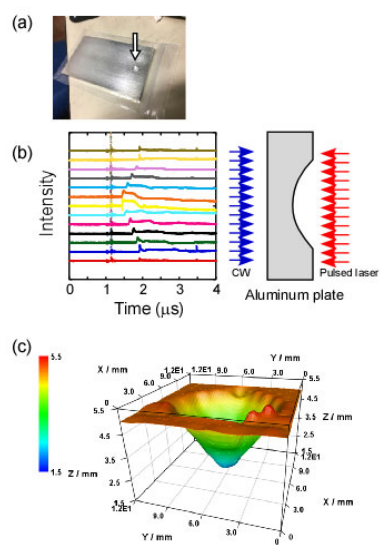


Fig. 8 くぼみを付けたアルミ板を対向光学系で測定した結果

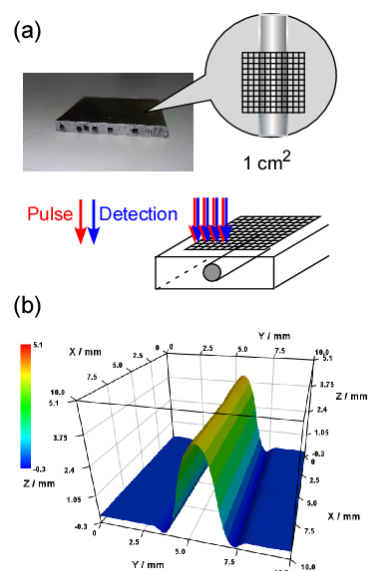


Fig. 9 空洞のあるアルミ板を同軸光学系で測定した結果