

氏名	大木 理
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第 10222 号
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Studies on bottom-up synthesis of micro-structured materials via precise hierarchical molecular assembly (階層的な分子集積挙動の制御に基づく精巧なマイクロ構造体材料のボトムアップ合成に関する研究)
主査	筑波大学教授 博士(理学) 山本 洋平
副査	筑波大学教授 博士(工学) 神原 貴樹
副査	筑波大学教授 工学博士 松石 清人
副査	筑波大学准教授 博士(工学) 後藤 博正
副査	筑波大学助教 博士(工学) 山岸 洋

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、有機分子の自己組織的を制御することによる複雑かつ精巧な新しいマイクロ有機材料の開発を課題とし、検討を加えたものである。ナノ・マイクロメートル領域での精緻な材料工学技術は、産業ならびに科学技術の革新に向けた挑戦的課題の一つである。とりわけ、ボトムアップ技術は原子や分子の自己組織化を制御し機能性材料を作製する戦略であり、分子集積工学において精巧な超分子ナノ集積体の構造制御が実現している。さらなる高次構造化に向けて、その分子集積様式をマイクロメートル領域にまで拡張したマイクロ有機材料の開発が期待される。本論文では、分子ならびに超分子スケールで現れる分子集積挙動を適切に制御し、複雑かつ精巧なマイクロ分子集合体の開発に取り組み、その物性評価を詳細に議論している。

第1章では、ナノ・マイクロ材料開発に関する重要性と、これまでの既報論文の内容および今後の応用展開について説明をしている。また、分子の自己組織化の基礎である結晶化や液-液相分離の原理、有機材料を用いることの利点、超分子材料開発の進展と課題に関して詳述している。

第2章では、キラルな発光性ポリマーからなるねじれ双極マイクロ球体の作製と、円偏光発光の異方性について議論している。円偏光は次世代型光技術の情報媒介として脚光を浴びており、バイオイメージングやトポロジカルナノフォトニクスへの応用が期待されている。高解像度化や集積化の観点から、指向的な円偏光光源ピクセルの開発が求められる。しかし、これまでに開発された多くの円偏光発光性ナノ分子集合体は構造的にも脆く、円偏光発光の非対称強度も不十分であり、潜在する異方的CPL機能を実証した例はない。本研究では、キラルなアルキル側鎖を有する発光性 π 共役ポリマーの自己組織化により形成されたねじれ双極マイクロ球体の異方的ならせん分子配向構造を明らかにし、その円偏光発光と内部ならせん分子配向の相関を精査している。偏光顕微鏡と透過型電子顕微鏡を用いて包括的にねじれ双極分子配向構造を明らかにしている。顕微分光光学系を立ち上げ円偏光発光の詳細な解析を行った結果、マイクロ球体からの円偏光発光の異方性を実証している。

第3章では、第2章で作製したねじれ双極マイクロ球体の表面の分子配向構造に着目し、その光共振器特性とキラルかつ異方的な共鳴発光現象について議論している。自己組織化において、得られた微小構造体表面にメタサーフェスのような曲線的分子配向を形成することは困難である。この章では、球体表面からの蛍光の直線偏光性を評価することで、つむじ状にねじれた分子配向構造が球体表面で形成していることを実証している。また、ハイパースペクトルカメラで観測されたキラルかつ異方的な共鳴発光現象と表面での分子配向構造との相関を明らかにしている。

第4章では、異なる共役ポリマー混合系の自己組織化による異方的な幾何学対称性をもつマイクロ粒子の形成について議論している。自己組織化ポリマーマイクロ球体の球対称性は等方的な圧力下での液-液相分離によって支配されており、球対称以外の幾何学形状をもつポリマーマイクロ粒子のボトムアップ構築は困難である。この章では、球対称性を破るために異なる共役ポリマー混合系での自己組織化を検討し、液-液ならびにポリマー間の階層的相分離過程を利用した異方的ポリマーマイクロ粒子の形成を実証している。また、ポリマーの混合比の増加にともなう、マイクロ粒子の対称性が高くなる挙動を明らかにしている。

第5章では、面キラリティをもつ有機分子の自己組織化による碗型マイクロ結晶の構築とそのリビングな dendritic 結晶成長様式について議論している。Dendritic な結晶は、その速度論的な結晶成長過程により粒子系、形状、配向など制御が極めて困難である。本章では、面キラリティをもつ π 共役分子の速度論的結晶成長を基板上で行うことで、広範囲で粒子系の揃ったお碗型のマイクロ結晶が基板に垂直に配向して形成することを見出している。結晶成長の詳細な観察により結晶成長メカニズムを明らかにし、リビングな dendritic 結晶成長を制御する戦略を提示している。

第6章では、本博士論文のまとめとして、分子ならびに超分子スケールで現れる階層的分子集積挙動の進行を適切に進行させることで、従来の一辺倒な自己組織化では成し得なかった精緻で新しい分子集合体の形成とその機能についてまとめている。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文は、有機分子や高分子の階層的な分子集積挙動に着目することで、従来にないマイクロ構造体の形成を実現している。さらに、作製したそれぞれのマイクロ構造体だからこそ現れる特異な材料機能の評価を行っており、応用の面からも高く評価できる。現在、様々な超分子集積体の開発が模索される一方で、多くの分子集積秩序は未だナノ領域のスケールに留まり、殊に光・電子機能材料に向けた応用面において実践が見据えられない原因の一端となっている。本研究で議論を行っているマイクロ構造体材料は、ボトムアッププロセスにより有機マイクロ構造体の内部、表面、外形のより複雑かつ精緻な制御が可能であることを示すものであり、超分子マイクロ材料工学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

[最終試験結果]

2022年2月10日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

[結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。