

| | |
|---------|---------------------|
| 氏名 | Zakarias Seba Ngara |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博甲第 8980 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 31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 | |

Study on Whispering Gallery Mode Lasers of Self-Assembled Microspheres of Polymer-Lanthanide Metal Hybrids (ランタノイド錯体-ポリマー複合体の自己組織化マイクロ球体からのウィスパーリングギャラリーモードレーザーに関する研究)

| | | | |
|----|---------|--------|-------|
| 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 教授 | 博士(工学) | 所 裕子 |
| 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、発光・レーザー材料における発光の高効率化と尖鋭化に関する問題に対し、ポリマーの自己組織化により形成するマイクロ球体を光共振器として用い、ポリマーから希土類金属イオンへの高効率エネルギー移動を利用する観点から検討を加えたものである。

第1章では、本博士論文の全体の展望と論文のアウトラインが述べられている。また、レーザーの原理、共振器の種類と特徴、およびこれまでの関連研究について述べられ、本研究の目的について詳述している。

第2章では、有機高分子とランタニド金属の光吸収および発光特性に関する一般的な特性が述べられている。また、 π 共役高分子の発見と発展に関する歴史と、今日の有機エレクトロニクス応用に関する概論が述べられている。また、有機高分子とランタニド金属を組み合わせることにより発現する新たな特性やその利点について詳細に記載している。特に、エネルギー移動のコンセプトについて、材料のエネルギー準位の観点から、系統的に記されている。

第3章では、マイクロ光共振器における共振の原理、ウィスパーリングギャラリーモードに関する理論、および共振器から得られる各パラメーターについて詳細に記述されている。また、ポリマーからマイクロ共振器構造を作成するための手法(蒸気拡散法、微小乳化法、SORP法)について記載している。

第4章では、本博士論文中で用いるポリマー材料および希土類金属錯体の合成と基礎的な光特性、およびこれらからマイクロ構造体を作成するための具体的な実験について述べている。得られた複合体の

構造について、電子顕微鏡、X線回折測定、EDXによる元素分析と元素マッピングについて説明している。また、顕微蛍光分光装置と実験の詳細について記述している。

第5章では、F8tpyとEu(tta)₃を用いて作成したマイクロ光共振器からのWGM発光について詳述している。具体的には、それぞれの材料および複合材料からなるキャスト薄膜からの吸収・発光特性と比較して、マイクロ球体を形成した際のキャスト薄膜の特性の変化について記述している。また、球体1粒子にレーザーを照射した際に発生するWGM発光特性について論じている。特に、ポリマーからユーロピウム金属イオンへのエネルギー移動を介したWGMの大きなレッドシフトと、WGM発光の先鋭化、レーザー発振特性について述べている。

第6章では、ポリスチレンを媒体として、SORP法によるF8tpyとEu(tta)₃の複合体を添加した球体の作成とWGM発光について論じている。特に、ポリスチレンを用いることによる球質の向上、それに伴うWGMピークの先鋭化、およびQ値の増大について詳細に論述している。既報研究によるテルビウムを用いたポリスチレン球体からのWGM発光との違いについて詳細に論じている。

第7章では、F8tpyへのプロトン付加およびプロトン脱離による発光色変化、およびF8tpyからなるマイクロ球体からのWGM発光の変調について議論している。酸としてcamphorsulfonic acid (CSA)を用い、F8tpy球体の懸濁液にCSA溶液を添加することによるWGM発光スペクトルのレッドシフト、およびNaOH溶液の添加によるWGM発光スペクトルの回復について詳細に議論し、酸/塩基の添加によるWGM発光のモジュレーションを実現している。このような手法が将来的に高感度な化学・バイオセンシングのツールとしての応用の可能性について言及している。

第8章では、博士論文全体のまとめと本研究の将来展望について記載している。特に、エネルギードナーとしてのポリマーの特徴、配位ポリマーを用いることによる金属イオンの捕捉、エネルギー移動を介したユーロピウムイオンからの先鋭な発光、およびWGMによる狭線化とレーザー発振について論述しており、その有用性を実証している。

審 査 の 要 旨

[批評]

マイクロ光共振器は、微小レーザー光源としての応用のみでなく、共振ピークのシフトや強度変化、分裂、線幅の変化などを利用した化学・バイオセンシングとしての応用が期待できる。本論文では、高い光吸収効率と発光効率をもつ発光性ポリマーと鋭い発光スペクトルをもつランタニド錯体の複合化により、ポリマーからのエネルギー移動を利用してランタニド錯体からの高輝度発光を実現するマイクロ光共振器の構築を実現している。このことは同時に、それぞれの材料の短所(ポリマー:ブロードな発光バンド、ランタニド錯体:低い光吸収効率)を補填しており、緻密な材料設計戦略に基づく自己組織化高機能材料の作製を実現している。作製したマイクロ球体は、強励起によりレーザー発振特性を示し、有機無機複合材料の利点を最大限に活かした成果と言える。また、ポリマー球体のプロトン付加に伴う発光特性の大きな変化に着目し、マイクロ球体共振器のプロトン付加/脱離によるWGM発光のシフトを利用した化学センシングに応用している点も注目に値する。このように、有機高分子材料とランタニド金属イオンの特徴を正確に捉え、それらを最大限に活かすことで、マイクロスケールの新しい機能材料を構築可能とした点は、今

後のソフトマイクロ光共振器化学の発展に大きく寄与すると考えられる。また、論文としても、基礎物理現象の原理の解説から、材料の基礎物性、自己組織化、構造同定、光物性発現、センシング応用まで丁寧に記載されており、論文としてのクオリティーも高いと考えられる。

〔最終試験結果〕

2019年2月18日、数理物質科学研究科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。