

氏 名	みずの 水 野 め ぐ み
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2672 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Study on novel organic - inorganic hybrid low - melting glass : Preparation through nonaqueous acid - base reaction and application as photonic materials (無水酸塩基反応による有機—無機ハイブリッド低温熔融ガラスの創製とフ ォトニクス材料としての応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 横 尾 俊 信 教 授 川 崎 昌 博 教 授 渡 辺 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は鉛シリケートガラスの構造および無水酸塩基反応による有機—無機ハイブリッドガラスの作製とそのフォトニクス材料への応用に関する研究の成果についてまとめたものであり、General introduction, 本編 Part I (全 1 章), Part II (全 3 章), Part III (全 2 章), Summary からなっている。

General Introduction では本論文の位置付け及び目的について述べている。

Part I では代表的な鉛含有ガラスである鉛ケイ酸塩ガラスの構造と低温溶解性について述べられている。鉛ケイ酸塩ガラスを酸性水溶液中に浸漬したときの鉛イオンの溶出挙動の観測結果に基づき、中距離・長距離構造におけるネットワークの連結様式について考察している。

Part II では無水酸塩基反応を用いた有機—無機ハイブリッドガラスの作製について述べられている。

Part II 第 1 章では、無水酸塩基反応により作製したスズ (II) メチル修飾ケイリン酸塩ガラスについて、NMR による構造解析と耐水性の測定を行ない、それらの相関について考察している。加熱温度などの作製条件を変化させることよりガラスネットワーク次元は変化し、ネットワーク次元が高いほど、換言すれば、より発達したネットワーク構造をもつハイブリッドガラスほど耐水性が高いことを見いだしている。

Part II 第 2 章では、未反応成分がほとんど残留していないハイブリッドガラスの作製について報告している。原料にフェニルクロロシランを用いることにより無水酸塩基反応の反応性を大幅に向上させ、生成物の収率がほぼ 100% のハイブリッド材料の作製を試みている。NMR 測定による構造解析より、ハイブリッド材料はリンとシリコンが酸素を介して交互に並ぶ構造をとり、原子レベルで非常に均一であることを明らかとした。得られたハイブリッド材料の耐水性は一般的なウルトラリン酸塩より高く、本系ハイブリッド特有の構造と、有機基の効果によるものと考察している。

Part II 第 3 章では、リン酸、クロロシランの原料ペアの中心原子についた有機置換基を変化させることによる、反応性の変化について報告している。反応性に対する置換基効果の傾向より反応メカニズムについて考察している。その結果、リン酸塩アニオンがシリコンを求核攻撃する S_N2 タイプで反応が進行していると推測される。分子軌道計算による解析もこの反応メカニズムを裏付ける結果となった。

Part III では無水酸塩基反応により作製された有機—無機ハイブリッド材料のフォトニクス材料への応用について述べている。

Part III 第 1 章では、ハイブリッド材料に金微粒子と有機色素を共ドーブしたサンプルを作製し、その光学特性について述べている。金微粒子分散材料については Z-scan 法により 3 次の非線形光学感受率が増大する効果が観測された。特に、金—色素共ドーブした材料については色素ドーブのみの材料に比べて約 160 倍の 3 次の非線形光学感受率の増大効果が観測され、金ナノ微粒子表面近傍での電場増強効果により結果を解釈している。

Part III 第2章では、希土類イオンをドープしたハイブリッドガラスについて、レーザによる熱加工を行なっている。希土類イオンを内部熱源とし、熱による屈折率変化を誘起することによりハイブリッドガラス中にマイクロ構造を形成することに成功している。

Summary では、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、近年、新居田らにより無溶媒下での新たな低温熔融性ガラスの作製法として提案された“無水酸塩基反応法”を用いて作製した有機—無機ハイブリッドガラスについて、反応メカニズムと得られたガラスの構造を詳細に調べ、またその結果に基づいて熱軟化挙動、耐水性などの性質を解釈すると共に、フォトニクス材料としての応用可能性を検討するために行なった基礎的光学特性の評価などに関する研究についてまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 鉛ケイ酸塩ガラスの酸性溶液中での溶出挙動を調べ、鉛ケイ酸塩ガラスの中距離構造について新たな知見を得た。
2. 無水酸塩基反応により作製した有機修飾ケイリン酸塩ガラスについて、その構造と耐水性の相関を明らかにし、耐水性が改善した材料の設計についての指針を示した。
3. 無水酸塩基反応の原料ペアに H_3PO_4 と Ph_2SiCl_2 , PhSiCl_3 を用いることにより収率がほぼ100%のガラス材料を作製することに成功した。このハイブリッドガラス材料は大気中で1ヶ月以上経過しても失透が見られず、大幅な耐水性の改善が達成された。
4. 無水酸塩基反応に対する置換基効果を NMR 測定と分子軌道計算により詳細に調べ、その結果、反応が $\text{S}_{\text{N}}2$ 型のメカニズムにより進行していることを示した。これにより、高収率を達成するための原料ペアの選択についての指針を得た。
5. 作製したハイブリッドガラスに金属微粒子、有機色素、希土類イオンなどの光機能中心をドープすることに成功した。金微粒子による三次非線形光学感受率の増感効果を観測した。また、cw アルゴンイオンレーザ照射により希土類イオンドープガラスの中に光熱効果による屈折率変化に由来する構造を形成することに成功した。

以上要するに本論文は、無水酸塩基反応により作製した有機—無機ハイブリッド低温熔融性ガラスについて、その作製プロセス、構造、物性およびフォトニクス材料としての応用に関する知見を提供したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成18年2月17日、論文の内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。