

博士學位論文

内容の要旨

及び

審査結果の要旨

令和6年3月

近畿大学大学院
総合理工学研究科

学位論文審査結果の報告書

氏名

山本 太郎

生年月日

1996 年 8 月 23 日

本籍(国籍)

広島 (日本)

学位の種類

博士 (理学)

学位記番号

第 94 号

学位授与の条件

学位規程第 5 条該当

(博士の学位)

論文題目

分子集合体のメゾスケ

ール秩序形成に関する

熱力学的研究

学位論文受理日

2023年 12月 23日

学位論文審査終了日

2024年 1月 30日

審査委員

(主査) 神山 匡

(副主査) 若林 知成

(副主査) 森澤 勇介

指導教員

若林 知成

論文内容の要旨

分子集合体は、温度や濃度に依存して様々なメゾスケールの秩序構造を形成することが知られている。しかし、メゾスケールの構造変化が、ミクロスケールの分子配列が変化する「相転移」と同様の枠組みで議論することができるかという点については明確な答えは出ていなかった。また、メゾスケール構造は必ず流動場を印加によって顕著な変化が誘起されるという特異な性質をもつことが知られており、粘弾性の制御という応用の側面だけでなく、定常状態の熱力学という基礎科学の観点からも、そのメカニズム解明が必要とされていた。本研究は、このような課題の解決を目指して、メゾスケールの構造変化が知られている界面活性剤 **Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB)**/水系について詳細な熱量測定を行い、構造変化と温度、濃度の関係について明らかにした。また、新規の熱量測定装置と解析法を開発して、必ず流動場下のメゾスケールの構造変化をどのように熱的に検出できるかを検証した。

博士論文は3つの内容で構成されており、1つ目では、CTAB/水系におけるメゾスケール構造の温度および濃度変化を詳細に調べた。2つ目の研究では、必ず機構を備えた示差走査熱量計(Shear-DSC)の新規開発を行い、モデル化合物である液晶物質 **4-cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB)**について測定を行い、データの解析方法を確立した。3つ目の研究では、開発した Shear-DSC を用いて、CTAB/水系についてメゾスケール転移挙動が必ず流動によってどのように変化するかを調べた。

1つ目の研究では、カチオン性界面活性剤 CTAB-水系の熱量測定を様々な全濃度範囲で行い、不完全であったこれまでの状態図(相図)を完成させた。同系は、昇温測定ではCTAB結晶と水溶液の共存状態からメゾスケール秩序相(ミセル、棒状ミセル、ネマチック、ヘキサゴナル液晶相など)への転移が観測されるのに対し、降温測定では過冷却したメゾスケール秩序相がゲル相に転移することを見出し、2つの異なる相転移の温度がそれぞれどのように濃度変化するかを詳細に調べることで、準安定相図と安定相図の2種類の相図を完成させた。昇温方向で検出された転移は、濃度変化とともにメゾスケール秩序相の種類が変わっても転移温度が大きく変わることはなかったが、降温方向で検出された転移の温度は、敏感にメゾスケール構造変化を反映することが明らかになった。これは、過冷却した準安定状態を有効に活用すれば、メゾスケール構造変化を転移熱力学量変化として検出できることを示している。

2つ目の研究では、定常必ず変形下における相挙動の熱力学特性を定量的に評価するための手法確立を目指して、必ず機構を有する示差走査熱量測定計(Shear-DSC)を開発した。熱伝導経路に注意を払いながら装置設計および作製を行い、計測器と制御プログラムを整備することで、最終的に感度の良い装置を開発することに成功した。次に、開発したDSCの性能を確認するために必ず誘起構造を示す液晶モデル化合物8CBの測定を行い、ス

メクチックA(SmA)-ネマチック(N)相転移およびN-等方液体(I)相転移の挙動がずり流動によってどのように変化するかを調査した。8CBはSmA相では粘度が大きく、ずり変形によって発熱が起こるため、この発熱と転移に伴う発吸熱信号を分離するための解析的な工夫が必要であることが明らかとなり、別途行った粘度測定の結果と併せることで分離に成功した。得られた相転移温度や転移エントロピーは、ずり速度に明瞭には依存しないことが明らかになったが、SmA-N転移では転移ピークの温度幅が、ずり速度上昇に伴って広がることを示された。

3つ目の研究では、2つ目の研究で開発した装置を用いて1つ目の研究で対象としたCTAB/水の2成分系について測定を行い、ずり変形に伴う棒状ミセルの配向秩序の変化が熱的に検出できるかを調査した。ずり変形を行うと、準安定な過冷却状態が速度論的に不安定化することが明らかになり、1つ目の研究で検出された降温測定の相転移を観測することはできなかった。このため、昇温測定で観測されるCTAB結晶と水溶液の二相共存状態からメゾスケール秩序相(棒状ミセル)への転移に注目して、転移挙動のずり速度依存性を調べた。その結果、ずり変形を加えることで転移温度がわずかに下がり、ずり速度を増加させると転移温度が一定になったのち、 $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ の高ずり速度では、転移温度がむしろ上昇することが明らかになった。低ずり速度における転移温度の低下はCTAB結晶の粉砕による不安定化が原因であり、高ずり速度における転移温度の上昇は、メゾスケール相が棒状ミセルからこれが配列したネマチック相に変化したことが原因と結論づけられた。これはずり変形によって誘起されたメゾスケール秩序構造の変化が熱的に検出されたことを示す結果といえる。

以上の3つの研究をまとめると、本博士論文の研究では、メゾスケール秩序構造の変化を熱的に検出する検討を様々な手法で試み、対象とする相転移を適切に選んだり、ずり変形下の熱量変化を検出する新たな装置開発を行ったりすることで、熱力学的な議論が可能な実験データが得られることを示した。

論文審査結果の要旨

本論文は、分子集合体のメゾスケールの構造変化を熱的に検出しようと試みた一連の研究成果がまとめられたものである。分子集合状態の変化には、融解や沸騰に加えて種々の相転移が知られている。これらの変化は、分子一つひとつの配置や乱れ度合いが協同的に変わる現象であり、凝縮相に固有の性質として、これまでに多方面から研究が進められてきた。一方、界面活性剤と水の 2 成分系などでは、分子が 100 – 1000 個程度集まった分子集合体（ミセル、棒状ミセルなど）が形成され、濃度や温度変化に伴って、これらの分子集合体がさらに集積する階層構造が表れることが知られている。この現象は、集合する 1 ユニットが分子集合体であることから、ミクロスケールでもマクロスケールでもないサイズという意味を込めてメゾスケール秩序形成と呼ばれる。凝縮現象という観点からは、集合する 1 ユニットが分子であっても分子集合体であっても、同じメカニズムが適用できるであろうという前提のもと、これまでに様々な研究が進められてきたが、熱力学的な安定性の議論に必須の基本データ（エネルギーやエントロピーの値）が不足していた。これは、メゾスケールの構造変化に伴う熱的な信号が非常に小さいことが原因であり、分子集合体の集積様式が変化しても、集合体内部の分子 1 個 1 個の状態が大きく変化しないことが本質的な問題であった。本研究は、このような原理的に難しい問題に対して、正面から取り組んだプロジェクトと位置付けることができる。

博士論文の研究内容は 3 部構成になっており、最初の研究では、示差走査熱量測定によって、カチオン性界面活性剤 CTAB-水系の相挙動と温度および濃度変化を詳細に調べた研究であった。CTAB-水系は、CTAB 濃度は低いと球状ミセルや棒状ミセルを形成し、濃度が上昇すると棒状ミセルが一方向に配向したネマチック相や棒状ミセルが六方晶系に並んだヘキサゴナル相をとる。一方、低温では、CTAB が結晶して水溶液と共存状態になる。本研究では、ミセルやネマチック相などのメゾスケール秩序相を降温すると、CTAB 結晶に直接転移するのではなく、過冷却状態を経てゲル相と呼ばれる別の秩序相に転移することを見出した。ゲル相はさらに冷却すると含まれている水が氷へと結晶化して、これと同時に CTAB 結晶が出現するが、この状態を昇温してもゲル相には戻らず、直接、メゾスケール秩序相に戻ることを見出した。降温測定と昇温測定で得られる 2 つの異なる相転移温度がそれぞれどのように濃度変化するかを詳細に調べ、最終的に 2 種類の相図（準安定相図と安定相図）を完成させるに至った。結晶－メゾスケール秩序相間の転移は、高温相のメゾスケール秩序相の種類が変わっても転移温度が大きく変化しないが、降温方向で検出されたメゾスケール秩序相－ゲル相転移では、転移温度がメゾスケール構造の変化を敏感に反映することが明らかになった。これは、適切な相転移を選べば、転移温度の変化をプローブにしてメゾスケール構造変化を検出できることを示している。

2番目の研究では、ずり機構を備えた示差走査熱量計(Shear-DSC)の新規開発を行い、モデル化合物である液晶物質4-cyano-4'-n-octylbiphenyl (8CB)について測定が行われた。メゾスケールの秩序構造は、ずり変形を加えると形が変わることから「ずり誘起転移」と呼ばれ、盛んに研究が進められてきた。しかし、ずり変形下の熱量測定を行った研究例はこれまでに存在せず、本研究が初の試みとなった。ずり変形は発熱作用があるだけでなく、回転動力のモーターも発熱があるため注意深い装置設計が必要であるが、細部にまで配慮した緻密な設計と試行錯誤により、感度の良い装置開発に成功した点は高く評価できる。完成した装置を用いて8CBの測定を行ったところ、スメクチックA相とネマチック相間の転移において、スメクチックA相の粘度の高さに起因する発熱が問題となり、この発熱信号を相転移の発吸熱信号と分離する課題にも取り組み、走査型の装置に固有の試料温度遅れも考慮した丁寧な解析によって転移ピークの分離に成功した。最終的に、定常ずり変形下の転移温度だけでなく転移エントロピーの定量にも成功している。

3番目の研究では、2番目の研究で開発した装置を用いて最初の研究で調査したCTAB-水について測定を行い、ずり変形に伴う棒状ミセルの配向秩序の変化が熱的に検出できるかを調べたものである。昇温測定で観測されるCTAB結晶と水溶液の二相共存状態からメゾスケール秩序相(棒状ミセル)への転移に注目して、転移挙動のずり速度依存性を調べた。この結果、ずり変形を加えることで転移温度がわずかに下がり、ずり速度を増加させると転移温度が一定になったのち、 $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ の高ずり速度では、転移温度がむしろ上昇することが明らかになった。低ずり速度における転移温度の低下はCTAB結晶の粉砕による不安定化が原因であり、高ずり速度における転移温度の上昇は、メゾスケール相が棒状ミセルからこれが配列したネマチック相に変化したことが原因と結論づけられた。ずり変形に伴うメゾスケール秩序構造変化を転移温度の変化として検出できたことは価値があると判断される。

本博士論文を総括すると、界面活性剤-水系を中心にメゾスケールの秩序構造変化が熱的にどのように検出できるかを明らかにしたものであり、濃度やずり速度などの変化に伴って起こる変化が転移温度に反映され、その原因を転移エンタルピーや転移エントロピーといった熱力学量変化の中に見出すことができることを示した研究といえる。本研究によって得られた成果は、分子集合体の階層構造変化における熱力学的知見を与えるものと位置付けることができる。本博士論文の結果は査読付学術論文3報で発表されており、いずれも内容が高く評価されている。

以上のことから、本論文は、博士(理学)の学位論文に十分値すると認めた。