

論文の内容の要旨

論文題目

「温度勾配下における水溶性分子の不可逆的輸送現象に関する研究」

学位申請者 前田晃作

キーワード：

熱物質拡散、ルードヴィッヒ・ソレー効果、水溶液、水素結合、相転移

多成分混合流体に温度勾配を作用させると濃度勾配が形成される。2成分系における任意の成分の流束はフィックの拡散と熱物質拡散のカップリングにより、 $\mathbf{J} = -\rho D \nabla w - \rho D_T w (1-w) \nabla T$ で与えられる。ここで、 ρ は溶液の密度、 D は並進拡散係数、 w は任意の成分の重量分率、 D_T は熱物質拡散係数、 T は温度勾配の中間温度である。フィックの拡散と熱物質拡散のつり合いによって流束 $\mathbf{J} = 0$ となる定常状態は、ある特定の濃度勾配を呈した状態で発現する。その時、並進拡散係数 D と熱物質拡散係数 D_T の比率としてソレー係数 $S_T \equiv D_T / D$ を定義し、定常状態において形成される濃度勾配の向きと大きさを特徴付ける。

気体や分子間相互作用を有さない系では、2成分のうち重い成分が温度勾配の低温側へ拡散して濃度勾配を形成する ($S_T > 0$) として実験や理論から確認されてきたが、ここ数年では水溶性高分子を用いた実験から高分子が温度勾配の高温側に行く異常な輸送 ($S_T < 0$) が見出された。その解釈は未だに得られていないが、水素結合の有無が輸送方向の反転に何らかの寄与をしている事を示唆する報告がある。そこで私は、様々な水溶液の系統的な測定を通じて熱物質拡散及び濃度勾配形成現象のメカニズムに分子論的な解釈を与えるべく、大きく分けて4通りのアプローチでソレー係数の測定を行った。具体的には、①界面活性剤水溶液を用いて熱物質拡散に及ぼす高次構造転移の影響を、②エチレングリコール水溶液と様々なアルコール水溶液を用いて温度・濃度・分子量・化学構造の系統的な寄与を、③糖水溶液を用いてソレー係数の符号反転を伴う温度依存性と分子量依存性の同時評価を、④イオン液体水溶液を用いた臨界現象の寄与を、それぞれ議論していく。

測定には相補的な2種類の装置を用いた。1つは自ら一からの構築を行ったビームベンディング法で、異なる温度に温調した2つの熱浴でサンプルを挟む事で温度勾配を形成し、レーザーの屈折を利用して形成された濃度勾配を測定する。もう1つは熱拡散型強制レイリー散乱法で、レーザーの干渉によって温度

勾配を作り出し、読み取りレーザーの回折を利用して濃度勾配を定量化する。

界面活性剤を用いた測定からは、界面活性剤が呈する会合構造の違いによって水との間の相互作用が変化し、ソレー係数の温度依存性に影響を及ぼした。低濃度域では親水基がむき出しになった構造を呈しているため、これまでに報告されている水溶性分子と同様にソレー係数は温度に依存して変化したが、濃厚溶液では疎水基がむき出しになった構造を呈するため、水溶性分子とは異なり、温度依存性が見出されなかった。このことから、ソレー係数の温度依存性は溶質-溶媒間の親水性相互作用（水素結合）に強く依存していると言える。また、棒状ミセル相とヘキサゴナル相の転移点を跨いだ温度差を作用させた測定から相転移に起因するシグナルが得られ、相転移の時定数を定量化できた。会合構造の形成変化は輸送過程に影響は及ぼしたが、対流さえ起こさなければ安定的な濃度勾配形成を妨げる事はなかった。

エチレングリコール・クラウンエーテル・グリセロールを用いた測定ではソレー係数を温度・分子量・水素結合サイト数を変数とした関数で記述する事に成功した。更に、水素結合サイトをドナーとアクセプターに分離して考慮すると、ソレー係数の絶対値への寄与は完全に逆であると言える。また、これまでに報告されている全てのアルコール水溶液の結果を引用し比較する事で、ソレー係数の濃度変化に伴う符号反転の普遍性を議論した。ソレー係数の符号反転濃度は溶質分子の水酸基数密度及び分配関数で整理された。水酸基数密度と分配関数は共に水溶性を表す指標となるため、水溶性（親水性）が濃度変化に伴うソレー係数の符号反転を決定する事を示唆した。

糖水溶液では単糖のグルコースからグルコースを構成単位とする多糖のプルランやデキストランまで、測定した全ての糖で温度変化に伴うソレー係数の符号反転が見られ、低温域で糖が高温側へ拡散する異常な輸送を起こした。更に、ソレー係数の温度微分によって得られる物質固有のパラメータを用いる事で、温度依存性と分子量依存性を同時に評価する手法を見出した。

イオン液体水溶液では、まず共存曲線を測定し臨界指数を決定した。3成分系でかつ静電的相互作用も有する系での LCST 型共存曲線の精密測定自体が初の試みである。更に、臨界点近傍においてソレー係数を測定した結果、臨界点に近づくに従ってべき乗則で増加した。

以上 4 通りのアプローチで、熱物質拡散の分子論的メカニズムの評価を進めた。水溶液のように複雑な分子間相互作用を有する系では、ソレー係数や熱物質拡散係数は物質固有のパラメータではなく、温度や濃度など様々な要因に依存して変化する。特に水分子と幾何学的に接近しうる水酸基やエーテル基は水素結合を形成するため、その影響は熱物質拡散に対して顕著に現れる。