

学位論文審査の結果の要旨

氏名	Subham Ranjan		
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	甲第1994号	※論文博士は乙	
学位授与の日付	令和6年3月25日		
学位授与の要件	文部科学省令学位規則第4条第1項該当 ※論文博士は第4条第2項		
学位論文題目	Structural, anisotropic thermal diffusivity, and waveguide analyses in a few kinds of R-COOH and organoferroelastic molecular crystals		
主指導教員	高見澤 聡		
論文審査委員	(主査) 篠崎 一英	教授	
	(副査) 及川 雅人	教授	
	(副査) 横山 崇	教授	
	(副査) 山田 重樹	准教授	

論文内容の要旨

超弾性変形および強弾性変形は、通常観測される弾性変形や塑性変形と異なる可逆的な非拡散の固体変形である。本研究では、超弾性および強弾性特性を示す有機結晶体における分子間相互作用と構造分子の役割を明らかにすることを目的として、結晶エンジニアリング的観点から有機結晶を作成し、熱機械アクチュエータ、光学導波路、および熱拡散制御デバイスとしての適用性についての評価を行った。本論文は、7章からなる。

第1章では、有機結晶を用いる材料研究の背景、有機結晶の超弾性および強弾性特性、結晶中での分子間相互作用、および本研究の目的を記述している。

第2章では、実験方法として本研究で扱った有機単結晶作成法、顕微鏡観察・力学的特性評価、熱分析、偏光FTIR、光吸収・発光、固体NMR等の測定法について記述している。

第3章では、不飽和カルボン酸 (*trans*-3-hexenedioic acid) の単結晶における単軸圧縮下の基本的メカニズムについて議論している。この結晶は強弾性結晶であり、(010)方向に圧縮すると65度の角度で折れ曲がり娘ドメインが現れることを見出した。さらに圧縮すると、母ドメインを二等辺三角形型に切り出す横方向のずれを生じるよ

うに、その娘ドメインの末端部分から新たな娘ドメインが成長することを発見した。この2方向強弾性的変位メカニズムを、単結晶X線解析、偏光シンクロトロンFTIR、熱拡散測定により解析した。

第4章では、温度で可逆な形状記憶効果をもつ超分子的な有機結晶（1,2-bis(4-pyridyl)ethaneとdecafluorosuberic acidの共結晶）の変形挙動を取り上げている。この強弾性結晶は38.9度以下では α 層、38.9度以上では β 層であり、温度上昇・下降によりそれぞれの層間で相転移を起こす。ミクロスコピックな力学測定により、 α 、 β それぞれの層でのStress-Strain曲線を測定して、圧力をかけると38.9度以下で α 層から β 層への相転移、38.9度以上では β 層から α 層への相転移が起こることを示した。これらの相転移メカニズムについて、熱分析、X線結晶解析、固体NMRによる固体中での分子間相互作用および分子運動の観点から議論した。

第5章では、超弾性および強弾性を示す2種の共結晶（1,4-diiidotetrafluorobenzeneと1,2-bis(4-pyridyl)ethaneもしくはpyreneとの共結晶）を用いて分子間相互作用の違いが及ぼす異方性熱拡散特性について示している。共結晶に超弾性特性と強弾性特性を誘起させる要因を見出すため、分子間相互作用の異なる1,2-bis(4-pyridyl)ethaneとpyreneを比較した。超弾性共結晶では強い分子間相互作用と弱い分子間相互作用がともに働き、強弾性共結晶では分子間相互作用のみ働くことを明らかにした。熱拡散測定の結果から、超弾性共結晶は強弾性共結晶に比べて高い熱拡散を示すことを見出した。

第6章では、同形の結晶構造を持つ3つの蛍光性強弾性単結晶（3-bromo-2-[(E)-[4-halo-phenyl]imino]methyl}-6-methoxyphenol (halo = F, Cl, Br))を合成し、強弾的に変形させた単結晶を組み合わせて光導波路の構築と評価を行った。これらの単結晶は圧力をかけることにより、娘ドメインとして双晶（結晶b軸が25度傾き、さらにこの軸で180度回転した結晶）が現れる。結晶を構成する分子はハロゲン原子の種類でわずかに波長は異なるもののいずれも赤色発光を示すため、結晶末端に光照射すると反対の結晶端から赤色発光を観測した。この強弾性結晶を繋ぎ合わせるにより、フレキシブルな光導波路を構築できることを示した。

第7章では、結論と展望について述べている。本研究では有機結晶が示す超弾性特性と強弾性特性の背後にある分子間相互作用の役割について注目し、光学導波路や熱拡散制御デバイスへの展開を示した。これらの成果によって、超弾性・強弾性結晶の非拡散変形を制御する分子間相互作用を理解することが重要であることを示した。本研究で行った結晶構造—超弾性・強弾性特性の関連性の解明が今後の有機結晶材料開発分野に貢献できると展望を述べた。

論文審査結果の要旨

公聴会では、申請者であるSubham Ranjanから、まず超弾性および強弾性特性を示す有機結晶研究の概観と展望、単結晶作成法、基本的事項である超弾性・強弾性有機結晶が示すStress-Strain曲線、形状変形のメカニズムの説明があった。次に研究成果として、本学位論文のうち「第3章、不飽和カルボン酸 (*trans*-3-hexenedioic acid) の単結晶における単軸圧縮下の基本的メカニズム」および「第5章、超弾性および強弾性を示す2種の共結晶 (1,4-diiodotetrafluoro benzeneと1,2-bis(4-pyridyl)ethaneもしくはpyreneとの共結晶) を用いて分子間相互作用の違いが及ぼす異方性熱拡散特性について」を中心に発表した。続く審査会では、公聴会で発表しきれなかった「第4章、温度で可逆な形状記憶効果をもつ超分子的有機結晶 (1,2-bis(4-pyridyl)ethaneとdecafluorosuberic acid の共結晶) の変形挙動」および「第6章、同形の結晶構造を持つ3つの蛍光性強弾性単結晶 (3-bromo-2-{(E)-[(4-halophenyl)imino]methyl}-6-methoxyphenol (halo = F, Cl, Br)) の合成、および強弾性的に変形させた単結晶を組み合わせた光導波路の構築と評価」の発表を行った。

これらの研究内容に関して、以下のように質疑が行われた。

篠崎主査からの、Stress-Strain曲線に関する基本的事項であるStressとStrainの定義について質問された。本研究で扱っている超弾性体・強弾性体のもとは通常の弾性体のもとは異なり、Stressは加えている力を娘ドメインの面積で割ったものである。力の向きに依存してStressの正負が替わる。Strainは元の位置からのずれである。これらを丁寧に説明した。2方向性変形を示す不飽和カルボン酸のStress-Strain曲線はノイズが大きいのはなぜかという質問に対し、結晶の位置が不安定で、縦方向からの力がかかる際に横方向にずれを生じることが原因であると回答した。横山副査から、熱拡散率（温度拡散率）と熱伝導率の違いについて質問があった。熱拡散率は熱伝導率と比例関係にあり、熱伝導率を密度と熱容量で割ったものであると回答した。また、熱拡散と機械変形性との相関について問われ、何とも言えない、言えるのは熱拡散が速い方向は分子が密な方位であることであると回答した。熱拡散特性と超弾性・強弾性との相関についての質問に対して、測定が始まったばかりで今は何とも言えないと回答した。山田副査から、光導波路の光減衰の波長依存性と距離当たりの光減衰率0.378 dB/cmについて問われたが、適切な回答はなかった。吉本教授からのCH \cdots O相互作用が重要という解釈の妥当性について質問に対して、相対的な分子間相互作用の強さの差異について結晶構造的な重要性はすでに知られており、弱い分子間相互作用で説明できると回答した。及川副査から、2つの共結晶はどのように選択的に作ったのか、再現性はあるのかという質問に、CH \cdots F, CH \cdots π 相互作用を考慮して2種の分

子を混合して共結晶を得ており、再現性はあると回答した。超弾性・強弾性結晶を選択的に作れるというような記述が博士論文中にあるが、普遍性のある原理なのかと問われ、超弾性結晶は弱い分子間相互作用が重要である。分子間相互作用が強い場合には結晶は脆くなると回答した。また、共結晶中の分子間に働く水素結合としてC-H \cdots Nを取り挙げていることに対して質問された。これに対して、通常の高極性分子間に働く水素結合とは異なるが、結晶中での結晶構造解析により確認された近接分子間相互作用であると回答した。篠崎主査から、形状記憶効果を示す有機結晶を構成しているのが、R-COO $^-$ とR'-NH $_3^+$ でありR-COOHとR'-NH $_2$ ではないのはなぜかという質問を受けた。これに対して、R-COO $^-$ とR-COOHとではC-O結合距離が異なることが量子化学計算から確認しており、それを基に決定したと回答した。 α 層と β 層間の相転移について、相転移温度の38.9 $^{\circ}$ Cでは α 層と β 層の混合状態である。この温度で α 層のみあるいは β 層のみとなるように自在に制御できるか質問したが、難しいという回答だった。また、このような特性を示すものは他にあるかという質問に対して、本研究で見出したものだけであると回答した。山田副査から、有機分子結晶が強弾性や超弾性を有する必要条件について、専門外の人でもわかるように簡単に説明してほしいとコメントされたが、専門外の人にとって分かりやすい説明はなかった。

予備発表時に横山副査から、不飽和カルボン酸強弾性結晶について、 x 軸および y 軸の2方向変形を試したらどうかというコメントがあった。本学位論文には記載していないものの、実際に行った実験結果を示した。このことから新しい現象を見出したいという研究に対する意欲が感じられた。

審査会において、本学位論文中の採用している図は原著論文のものをそのまま使用しているため、小さくて分かりにくい。図のキャプションも詳しく記載したほうが良い。学位論文は読み手のことを考えて、分かりやすい図にしてほしいと意見があった。原著論文では、論文内に載せられていない図などはサプレメンタリ・マテリアルとしている。これらを本学位論文に載せていないので読み手にその情報が無くて、内容の理解が難しくなっているのではないかと指摘があった。本学位論文はこれまでに国際ジャーナルに発表あるいは投稿した4本の論文から構成されている。これら論文の内容は素晴らしいものであり高く評価できるが、それぞれが独立したテーマであるため、学位論文の形として、系統的な研究をまとめたもの、あるいは一般的な結論を導き出すものになっていないと指摘された。このような意見はあったものの、申請者の質の高い研究遂行能力とインパクトファクターの高い雑誌に論文発表したいという意欲は高く評価できることについて審査委員全員が同意した。

以上の理由より、申請者は専門分野だけではなく、関連する理学の知識、及び今後独力で研究を遂行する能力を備えていると判断し、総合的に博士（理学）の学位を授与するのに相応しいと判断した。