

京都大学	博士（工学）	氏名	新井 希
論文題目	Self-Assembly of Colloidal Particles with Controlled Interaction Forces (相互作用力に基づくコロイド自己集積現象の理解)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、コロイド結晶の有力な作製手法として注目されるコロイド自己集積現象を対象に、媒質中で粒子に働く相互作用力の定量的評価に基づいて、それがコロイド粒子集合状態を差配するメカニズムを論じ、集合構造の制御指針を考案したことをまとめたものであり、5章から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、研究背景としては、コロイド結晶がその微細な規則性に由来して特異な光学特性を示すことから、光学材料などの多岐にわたる応用展開が期待されること、および、その応用展開に向けた低コストかつ簡便な材料創製手法として自己集積現象が注目されていることが述べられている。また、同領域のもつ問題点—1)自己集積過程において相互作用力が担う役割の理解が不十分であること、2)多岐にわたる粒子分散系や集積手法を包括する構造制御指針がないこと、3)作製した構造体内に欠陥が含まれること—が指摘されている。さらには、これらの問題解決に向け、相互作用力こそが自己集積現象を支配する本質的な因子であるとの着想と、相互作用力の定量的評価と構造形成実験を組み合わせるというアプローチが述べられ、最後に各章の概要がまとめられている。</p> <p>第2章では、支配的な粒子間力が斥力のみを系を対象として、粒子懸濁液を濃縮していくと、ある粒子濃度を境に、粒子どうしが斥力によって反発しあうことでコロイド結晶が形成する現象に着目している。構造形成実験では、種々の有機溶媒を用いて懸濁液を調製し、コロイド結晶が形成される境界の粒子濃度を構造色の発現から探索している。また、構造色の波長から結晶の格子面間距離を算出することで、粒子集団が形成する結晶の構造を同定している。一方の相互作用力の定量的評価では、コロイドプローブを用いた原子間力顕微鏡を活用して各溶媒中における粒子間力を <i>in situ</i> に測定している。両検討から、粒子が秩序構造を形成する境界の粒子濃度は媒質によって変化する一方で、その境界における粒子間斥力は媒質によらず一意に定まると結論付けられている。さらには、剛体球系の液固転移である Alder 転移との類似性から、この斥力の境界値を演繹的に予測するモデルを確立したことが述べられている。</p> <p>第3章では、粒子間に斥力と引力が支配的に作用する系として、非吸着性高分子溶液中でコロイド粒子間に働く枯渇引力を利用したコロイド結晶作製に着目している。ここでは、電気二重層の反発に由来する粒子間斥力が塩濃度を通じて制御され、また、枯渇引力が非吸着性高分子の濃度によって制御されている。この引力と斥力のバランスを制御することで、温度変化に応じて可逆的に集積・再分散可能な規則構造体を作製したことが述べられている。また、粒子間ポテンシャルの第二極小値を制御することで、粒子集合状態や形成された規則構造体のサイズが制御可能であることが示されている。さらには、構造形成過程における粒子の規則性を配向相関関数に基づいて定量的に評価しており、構造形成過程ではまず非結晶質の「核」が形成し、続いて核内部で粒子が再配列することで規則構造が形成されるという、二段階核生成経路を報告している。この構造形成過程においては、結晶クラスターの核生成速度と再配列・成長速度はトレードオフの関係にあり、第二極小値がこれらの最適なバランスを与える</p>			

京都大学

博士（工学）

氏名

新井 希

条件において、規則構造形成速度は最大となると結論付けられている。

第 4 章では、これまでの章で検討された引力と斥力に加えて動的な力が加わる系として、媒質の対流を利用して粒子を集積させる移流集積法に着目している。特に、コロイド結晶の規則性の向上を目指し、ナノ粒子懸濁液中に分散した大（ミクロン）粒子の自己集積に着目し、ナノ粒子の存在しない分散系よりも顕著に高規則な構造を作製したことが述べられている。構造形成における相互作用力の役割を特定するため、移流集積過程は支配的な力から 3 つのステップに分けられ考察されており、原子間力顕微鏡を用いて各ステップを再現した系で相互作用力測定を行った結果が述べられている。この結果と構造形成実験との比較検討から、ナノ粒子添加の効果—1)枯渴引力が小さく大粒子の凝集を誘発しない、2)適度な潤滑力が大粒子に働く、3)摩擦力軽減により大粒子の移動性が向上する—ことが、規則性向上の重要な因子であると結論付けられている。

第 5 章では、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

氏名	新井 希
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、コロイド結晶の有力な作製手法として注目されるコロイド自己集積現象を対象に、媒質中で粒子に働く相互作用力の定量的評価にもとづいて、それがコロイド粒子集合状態を差配するメカニズムを論じ、集合構造の制御指針を考案したことをまとめたものであり、以下に得られた成果を示す。

1. 濃縮された粒子懸濁液中で、粒子どうしが斥力によって反発しあうことでコロイド結晶が形成する現象に着目し、コロイド結晶が生成する斥力の境界値を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて検討したところ、この値が媒質によらず一意に定まることを示し、さらに、剛体球系相転移との類似性から、この境界値を演繹的に予測するモデルを確立した。
2. 高分子溶液中でコロイド粒子間に働く枯渇引力を利用したコロイド結晶作製では、粒子間ポテンシャルの第二極小値を制御することで、粒子集合状態や形成された規則構造体のサイズが制御可能であることを実証した。さらには、結晶クラスターの「核」生成速度と再配列・成長速度はトレードオフの関係にあり、第二極小値がこれらの最適なバランスを与える条件において、規則構造形成速度は最大となることを見出した。
3. コロイド結晶の規則性の向上を目指し、ナノ粒子懸濁液中に分散した大(ミクロン)粒子の自己集積に着目し、ナノ粒子の存在しない分散系よりも顕著に高規則な構造を作ることに成功した。また、AFM による相互作用力測定に基づいて、ナノ粒子添加の効果—1)枯渇引力が小さく大粒子の凝集を誘発しない、2)適度な潤滑力が大粒子に働く、3)摩擦力軽減により大粒子の移動性が向上する—ことが、規則性向上の重要な因子となることを示した。

本論文は、媒質の垣根を超え、相互作用力という因子を定量的に評価し、自己集積現象におけるその役割を明確にしたという点で、学術上、實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あるものと認める。また、令和3年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。