

氏 名	わた なべ さとし 渡 邊 哲
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2547 号
学位授与の日付	平成 17 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	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	Brownian Dynamics Simulation and Modeling of Spontaneous Ordering of Mesoscale Particles (メゾスケール粒子の自律的規則構造形成過程のブラウン動力学シュミレーションおよびそのモデル化)
論文調査委員	(主 査) 教授 宮原 稔 教授 東谷 公 教授 増田 弘昭

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、メゾスケールのコロイド粒子分散系に粒子と反対電荷を有する基板を含浸し基板上に粒子を自己集積させる系について、ブラウン動力学法を用いたシミュレーションによる検討を行い、吸着した粒子の基板上秩序構造形成メカニズムの解明とそのモデル化についてまとめたものであり、6章より構成されている。

第1章は序論であり、規則配列したコロイド粒子膜の応用例と作成手法について概観したのち、コロイド粒子吸着法を粒子膜作成に適用することの有用性について述べている。続いて、メゾスケール粒子の吸着挙動および吸着構造に関するこれまでの研究例を紹介するとともに、本論文の目的や特色、各章の概要が述べられている。

第2章では、コロイド粒子の吸着シミュレーションを可能とする3次元のシミュレーションセルモデルを開発し、それを用いて、塩濃度と粒子濃度が粒子の吸着挙動および基板上の秩序構造形成に及ぼす影響について述べられている。低い塩濃度の方が秩序構造形成が容易であること、一方で、粒子濃度の影響は塩濃度が高くなるほど、顕著になることが示されている。さらに粒子の基板上吸着構造は、構造の乱れた粒子の集合によって形成されるリング状の秩序—未秩序相境界の収縮を経て、秩序配列がなされる様子が観察され、それは塩濃度によらず共通した過程であることが確認されている。

第3章では、秩序構造形成を決定づける因子について検討している。基板上の構造形成を支配する因子は、被覆率や、3次元コロイド結晶に対して従来言われているような粒子間のポテンシャルエネルギーではなく、コロイド粒子間に働く「一方向の平均力」であることが示されている。つまり、秩序構造は平均力がある臨界値を超えると発現し、その臨界値は塩濃度によらない。この平均力の性質を検討したところ、温度や粒子径に顕著な依存性を示すことが明らかになったが、その依存性は2次元の剛体球系をもとにした統一的な概念で解釈でき、任意の温度・粒径の条件における秩序化条件が予測可能であることが述べられている。そして、これらの結果をもとに、任意の条件において秩序構造を形成するために必要な被覆率を予測するモデルを構築し、シミュレーション結果やこれまでに報告されているモデルとの比較を通して、その妥当性が示されている。

第4章では、粒子の吸着による構造形成過程の詳細なメカニズムについて述べられている。未秩序構造から秩序構造に移る段階に着目し詳細な観察を行った結果、吸着は二段階の逐次的なプロセスであり、塩濃度によって律速段階が異なることが明らかにされている。そして、その観察結果をもとに吸着のそれぞれの段階に存在するエネルギー障壁の推算、および速度過程を確率的に記述するモデルを構築し、シミュレーション結果との比較からモデルの定量的な妥当性が確認されている。その結果、構築したモデルを用いることで、得られる構造およびそこに至る過程を、バルクの操作条件から解析的に予測することが可能であることが示されている。

第5章では、吸着した粒子と基板との間に働く摩擦力が秩序構造形成に与える影響について検討されている。摩擦力が大きく、粒子が基板に固定されてしまうような条件では秩序構造は形成されないのに対し、摩擦力が適度な大きさであれば、摩擦がない場合と比べて低い被覆率と平均力で秩序構造が形成される、つまり摩擦力が秩序化を促進し得るといった興味深い

結果が示されている。この特異な挙動は、摩擦力が構造を乱そうとするブラウン運動の頻度と大きさを減少させることが原因であると考察され、摩擦力の増加が系の温度の低下と同様の役割を担うことが確認されている。

第6章は結論であり、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

メゾスケール粒子が基板上に規則的に配列した集合体は、光学デバイスとしての用途を始め、基板の微細加工技術としての展開も期待できることから、近年注目を集めている。本論文は、メゾスケールのコロイド粒子分散系に粒子と反対電荷を有する基板を含浸し基板上に粒子を自己集積させる系について、吸着した粒子の基板上秩序構造形成メカニズムの解明とそのモデル化を目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ブラウン動力学法によるコロイド粒子吸着シミュレーションを用いた検討の結果、基板上の秩序構造形成を支配する決定因子が、コロイド粒子間に働く「力」であることを新たに見いだした。さらに、その決定因子の起源となる包括的な秩序化条件を明らかにした。これらの結果をもとに、任意の条件において秩序構造を形成するために必要な被覆率を予測するモデルを構築し、シミュレーション結果やこれまでに報告されているモデルとの比較を通して、その妥当性を示した。
2. 粒子の吸着による構造形成過程の詳細なメカニズムの解明を目的として、未秩序構造から秩序構造に移る段階に着目し詳細な観察を行った結果、吸着は二段階の逐次的なプロセスであり、塩濃度によって律速段階が異なることを明らかにした。そして、その観察結果をもとに吸着のそれぞれの段階に存在するエネルギー障壁の推算、および速度過程を確率的に記述するモデルを構築し、シミュレーション結果との比較から定量的な妥当性を確認した。その結果、構築したモデルを用いることで、得られる構造およびそこに至る過程を、バルクの操作条件から解析的に予測することが可能となった。

本論文は、メゾスケール粒子の秩序構造形成過程を支配する決定因子およびメカニズムの解明、そしてそのモデル化に関する研究を行ったものであり、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、平成17年2月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。