

氏 名	新 戸 浩 幸
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1852 号
学位授与の日付	平 成 11 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	Interfacial Microstructures and Interaction Forces between Colloidal Particles in Simple and Complex Fluids —Molecular Dynamics Simulation— (界面マイクロ構造ならびに単純および複雑流体中におけるコロイド粒子間相互作用力—分子動力学シミュレーション—) (主査)
論文調査委員	教 授 東 谷 公 教 授 田 中 文 彦 教 授 増 田 弘 昭

### 論 文 内 容 の 要 旨

コロイド粒子(微粒子)は、先端高機能材料や医薬品の製造プロセスにおいて広く用いられている。このプロセスにおける粒子の表面特性は、媒体中の粒子挙動だけではなく、生成する材料の機能性をも大きく左右する。従って、材料特性の高精度制御のためには、コロイド粒子の表面近傍における分子挙動の正確な評価と、そこから生じる表面間力および粒子挙動の定量的把握が不可欠となる。

本論文は、分子間力を出発点とする分子動力学(MD)シミュレーションによって、固体表面近傍における水分子、イオン、界面活性剤などの挙動ならびにその表面間力を系統的に理解することを目的として行った研究の成果についてまとめたものであり、3編・8章からなっている。

第1章は序論であり、固液界面のマイクロ構造とその表面間力に関してこれまでに報告されてきた実験、理論、および分子シミュレーションによる研究内容とそれらの問題点を述べ、本研究を行うに至った経緯を説明している。

第I編第2章では、疎水性表面近傍における水の特性を検討するため、炭化水素表面を取り上げ、厳密な分子モデルに基づくMD計算が行われている。界面近傍における水分子の個数密度、配位数、水素結合数、配向分布および自己拡散係数を定量的に解析することにより、(a)水分子は表面から弾かれ、表面近傍に吸着層は形成されないこと、(b)表面近傍に押しやられた水分子は、水素結合の破壊を最小限に抑えるために氷のような配向構造を取ること、(c)表面近傍の水分子はバルク水よりも大きい拡散度を示すこと、などを明らかにしている。

第I編第3章では、NaCl(001)およびNaCl(011)結晶表面を取り上げ、親水性表面近傍における水の特性と、それに対する固体表面構造の影響を検討している。その結果、(a)NaCl表面では強固な水分子吸着層が約3層形成されるため水分子の拡散度は低下すること、(b)僅かな表面構造の差異が、表面近傍における吸着層の構造、水素結合状態および分子拡散に多大な影響を及ぼすこと、などを明らかにしている。また、第2章で得られた結果と合わせて、固体表面の物性と構造が界面近傍の水の特性に及ぼす影響について基礎的な情報が得られている。

第II編第4章では、単純な溶質分子としてイオンを取り上げ、固液界面への吸着挙動を検討している。イオンは表面に直接、あるいはその間に水分子を1個挟んだ状態で吸着することなどを見出し、イオンサイズおよび固体表面構造がイオン吸着に及ぼす影響を明らかにしている。

第II編第5章では、複雑な溶質分子として界面活性剤を取り上げ、固液界面への吸着挙動を検討している。初めに、水分子、油分子、界面活性剤およびコロイド粒子などからなる複雑系に対して、現在の計算機の処理能力でも計算可能にするため、前章までに得られた分子の親・疎水性という特徴に基づいて分子間力を簡略化し、その新しい分子モデルの妥当性を検証している。次に、この分子モデルによるMD計算を行い、界面活性剤が親水性および疎水性表面に吸着し、2次元集合体を形成する際の詳細なメカニズムを初めて明らかにしている。

第III編第6章では、流体中におけるコロイド粒子の表面間力の新しい計算手法を考案し、単純な溶媒分子からなる流体中の表面間力を検討している。表面近傍の溶媒分子吸着層により生じる表面間の構造力を導出することに成功し、この構造力が溶媒の種類とコロイド粒子の表面物性に大きく依存することを明らかにしている。

第III編第7章では、第5・6章で考案されたモデルと手法を統合することにより、複雑流体の一例であるアルコール-水混合溶液中における表面間力を検討している。混合溶液はバルク中では単相として安定に存在しているが、両表面がアルコール分子の長さ以下まで接近すると表面近傍でアルコール・水の液液相分離が起こり、表面間に水の架橋による強い引力が生じることを初めて見出ししている。また、その引力の強さに対するアルコールの濃度と種類の影響も明らかにしている。

第8章は総論であり、本論文で得られた成果について要約し結論を述べている。

## 論文審査の結果の要旨

コロイド粒子が関与する様々な材料の製造プロセスにおいて、粒子表面と媒体とが接する界面の構造は粒子間力および粒子挙動だけではなく生成する材料の機能性をも大きく左右する。本論文では、分子間力を出発点とする分子動力学法を用いて、水分子、イオン、界面活性剤などからなる流体中においてコロイド粒子表面近傍に形成される界面のマイクロ構造とダイナミクスを明らかにすると共に、新たに考案した計算手法によりコロイド粒子の表面間力を分子間力から直接導出することにも成功し、固液界面の状態が表面間力へ及ぼす影響を明らかにしている。得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 厳密な分子モデルに基づいた分子動力学計算により、親水性および疎水性の固体表面における水の特徴を定量的に評価すると共に、固体表面へのイオンの吸着過程に及ぼすイオンサイズと表面物性・構造の影響を明らかにした。

(2) 水分子、油分子、界面活性剤、コロイド粒子などからなる複雑系に対して、現在の計算機の処理能力でも計算可能にするため、分子間力の強弱すなわち分子の親・疎水性に着目して分子間力を簡略化すると共に、固体表面への界面活性剤の吸着過程、ならびに吸着過程の諸条件依存性を初めて明らかにした。

(3) 流体中におけるコロイド粒子の表面間力の新しい計算手法を考案すると共に、単純および複雑流体中における表面間力を算出した結果、表面近傍の溶媒分子吸着層により生じる構造力、疎水性表面間に生じる引力、表面近傍における液液相分離より生じる強い架橋力などを導出することに成功し、これらの力の起源と諸条件依存性を明らかにした。

以上要するに本論文は、分子動力学法を用いて、固液界面近傍における水分子、イオン、界面活性剤の挙動を明らかにすると共に、対応する溶液中のコロイド粒子間相互作用を導出し、溶液のマイクロ特性からコロイド分散系のマクロ物性を知るための方法論を確立したもので、学術上、実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11年2月19日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。