

氏 名	もり さだ しん た ろ う 森 貞 真 太 郎
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2546 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	Computer Simulation Study of Surfactants and Colloids in Aqueous Solutions (溶液中の界面活性剤とコロイド粒子の計算機シミュレーション)
論文調査委員	(主 査) 教 授 東 谷 公 教 授 増 田 弘 昭 教 授 宮 原 稔

論 文 内 容 の 要 旨

溶液の計算機シミュレーションにおいて、興味の主な対象は溶質であるが、計算量の大部分を占めるのは溶媒である。本論文は、溶媒を陰に扱い、計算量を大幅に削減するとともに、溶媒の影響を含んだ溶質間相互作用である平均力ポテンシャル (Potential of Mean Force; PMF) を用いることで陰に扱われた溶媒の影響を組み込んだ、新たなシミュレーション手法 (陰溶媒モデルと呼ぶ) を開発し、従来の手法では困難であった界面活性剤水溶液やコロイド粒子分散系の大規模シミュレーションを行った結果をまとめたものであり、7章より構成されている。

第1章は序論であり、界面活性剤水溶液やコロイド分散系の工学的重要性について述べるとともに、それらを対象とした従来の計算機シミュレーションの問題点を指摘している。また、本研究の主幹となる陰溶媒モデルの構築方法と、本論文の構成が述べられている。

第2章では、陰溶媒モデルの基礎となる PMF の分子動力学 (MD) 計算を行っている。本研究では、溶質として界面活性剤アルキルトリメチルアンモニウムクロライドと塩化ナトリウムを考えており、これらに適用する PMF が必要となる。ここで、界面活性剤を含む PMF を MD 計算するためには、界面活性剤の立体配座や分子間配向まで考慮する必要があり、非常に複雑である。そのため界面活性剤を、親水基 (テトラメチルアンモニウムイオン)、疎水基 (メタン)、対イオン (塩化物イオン) から構成されているとし、ナトリウムイオンを含む4種類の溶質の全ての組合せに対して PMF を算出している。さらに、各溶質分子の水和特性を分子レベルで調べ、その水和特性が溶質間相互作用である PMF に及ぼす影響について検討を行うとともに、他のシミュレーション結果や実験結果との詳細な比較から、得られた結果の妥当性を確認している。

第3章では、前章で得られた PMF に基づく陰溶媒モデルを用いて、通常の MD 法では実現不可能な水溶液中における界面活性剤自己組織化過程の大規模シミュレーションを行い、界面活性剤が会合する様子を表現することに成功している。さらに、ミセルのシミュレーションを行い、会合数によるミセルの安定性の違いや、電解質の添加によるミセルの安定化を表現することにも成功している。

第3章で用いた陰溶媒モデルでは、全ての相互作用を、溶質間の直接相互作用と溶媒が誘起する相互作用の和である PMF により表現している。しかし、界面活性剤分子が、疎水基間に働く疎水性相互作用によりミセルのような会合体を形成したとき、その内部では水分子はほとんど存在しないため、疎水基間には直接相互作用のみが働くはずである。そこで第4章では、疎水基間の相互作用を、その疎水基周りにおける他の疎水基の密度に応じて変化するように修正を加えた、より精度の高いシミュレーションモデル (修正陰溶媒モデル) の開発を行っている。界面活性剤水溶液に先立ち、水中における油滴のシミュレーションから水/油界面における界面張力の算出し、実験値と比較することで、修正陰溶媒モデルの妥当性を確認している。さらに、修正陰溶媒モデルを用いてミセルのシミュレーションを行った結果、実験でみられるようなミセル内部の流動性を表現することに成功し、このミセルの内部構造が、水分子まで含んだ通常の MD シミュレーションの結果とも定量的に良好に一致することを確認している。

第5章では、修正陰溶媒モデルによりミセルのシミュレーションを行い、会合数や電解質がミセルの形状や安定性に及ぼす影響について検討している。

第6章では、コロイド粒子を含む水溶液のシミュレーションに陰溶媒モデルを適用し、塩化ナトリウム水溶液中におけるコロイド粒子間力の算出を行っている。得られた結果を DLVO 理論と比較することで、陰溶媒モデルを用いて適切に粒子間力が表現できることを確認するとともに、理論では不明であった粒子表面近傍での詳細な溶質分子分布と粒子間力の関係を明らかにしている。

第7章は結論であり、本研究全体を通じて得られた成果について総括している。

論文審査の結果の要旨

界面活性剤水溶液やコロイド粒子分散系の計算機シミュレーションは、実験では困難な分子挙動の直接観察が可能であり、有効な研究手段と考えられるが、その際に必要となる計算量は、現在の計算機の能力を遙かに超えたものとなる。本論文は、溶媒を陰に扱い、計算量を大幅に削減するとともに、溶媒の影響を含んだ溶質間相互作用である平均力ポテンシャル (Potential of Mean Force; PMF) を用いることで溶媒の影響を組み込んだ、新たなシミュレーション手法 (陰溶媒モデルと呼ぶ) を開発し、界面活性剤水溶液やコロイド粒子分散系の大規模シミュレーションの実現を試みた研究の結果をまとめたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 陰溶媒モデルにより、通常の分子動力学 (MD) 法では実現不可能な水溶液中の界面活性剤自己組織化過程の大規模シミュレーションを行い、界面活性剤が会合する様子を表現することに成功した。また、ミセルのシミュレーションを行い、会合数によるミセルの安定性の違いや、電解質の添加によるミセルの安定化を表現することにも成功した。
- (2) 界面活性剤の疎水基間の相互作用を、その疎水基周りにおける他の疎水基の密度に応じて変化するように修正を加え、より精度の高いシミュレーション手法の開発を行った。その結果、実験でみられるようなミセル内部の流動性を表現することに成功し、このミセルの内部構造が、水分子まで含んだ通常の MD 法により得られた結果とも良好に一致することを確認した。
- (3) 陰溶媒モデルにより、コロイド粒子を含む水溶液のシミュレーションを行った。その結果、電解質水溶液中のコロイド粒子間力を算出することに成功するとともに、DLVO 理論では不明であった粒子・溶液界面近傍における詳細な溶質分布を明らかにした。

本論文では、界面活性剤水溶液やコロイド粒子分散系へ適用可能な、PMF に基づく陰溶媒モデルを用いた大規模シミュレーション手法の開発に成功し、学術上、実際に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試問を行った結果、合格と認めた。