

京都大学	博士（工学）	氏名	飯田 裕也
論文題目	Simulation and Modeling of Nucleation Pathway Selection for Rational Synthesis of Colloidal Particles (核生成経路のシミュレーションとモデル化に基づく微粒子の合理的設計戦略の確立)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、産業における基盤材料である粒子について、その形成経路の分子種・合成条件による多様な変化、および形成経路の違いがもたらす粒子の状態の違いに着目し、粒子形成経路の制御に基づいた合理的な粒子設計指針を確立することを目標に研究した成果についてまとめたものであり、序論、結論の他 4 章より構成されている。 序論では、まず、粒子があらゆる産業分野に関わる重要な材料形態でありながら、その合成が経験則や試行錯誤的な検討に強く依存している現状を指摘し、その原因の一つとして、分子種・合成条件によって粒子の形成経路が多様に変化するために、粒子形成過程の体系的な理解・理論的記述が難しいことを挙げている。粒子形成経路はこれまでに多種多様なものが報告されているが、その分類は煩雑かつ曖昧にされてきたことを踏まえ、特に報告例の多い 3 種の経路について、その特徴と関連研究の歴史的発展の流れを概観するとともに、その他の経路も含む多様な経路を分類するための 3 つの基本要素を提示している。加えて、経路の違いは最終的な粒子の状態に顕著な違いをもたらすため、経路を制御することによって粒子の特性を制御できる可能性を指摘し、その実現のためには、分子特性・合成条件を含む多様な影響因子と経路の関係の整理が進んでいないこと、および経路と得られる粒子の状態との関係の理解が乏しいことを問題点として述べている。以上を踏まえて、粒子形成経路の制御に基づいた粒子設計指針の確立を本論文の目的に据え、その達成に向けたアプローチと各章の概要を述べている。 第 1～3 章では経路を制御するための指針を提示するため、実在分子系から経路への影響因子を減らした単純系での検討により、経路を決める最小限の物理因子を明らかにすることに取り組んでいる。実在分子系の粗視化モデルとして、相互作用の強さと分子サイズの 2 つのパラメータで相互作用が記述される Lennard-Jones (LJ) 分子からなる溶液系を採用し、核生成過程の分子シミュレーションを行っている。 第 1 章では相互作用の強さの影響について検討し、本 LJ 分子溶液系においては相互作用パラメータに応じて、2 つの経路間（古典的な一段階核生成経路と液液相分離による液滴形成を介した二段階核生成経路）での経路変化が観測されることを見出している。さらに相分離、相転移における微視的な変化とそれらのマクロな変数との関係についての熱力学に基づく考察から、両経路を分ける因子が、ミクロには溶質間相互作用の強さ、マクロには液滴の過冷却度であることを明らかにしている。加えて、核生成に伴う自由エネルギー変化を基に、経路を相互作用パラメータから直接予測するモデルを構築するとともに、小液滴に対する強い Gibbs-Thomson 効果により、経路は基本的に二段階経路であり、過冷却度の高い条件ほど一段階経路に漸近していくことを示している。 第 2 章では二段階経路の一段階目の液液相分離における分子サイズの影響を第 1 章と同様の LJ 分子系において評価している。その結果、液液相分離のしやすさは、相互作用の強さが同じであっても溶質分子と溶媒分子のサイズ比が変化するだけで変化的こと、溶質間、溶媒間、溶質溶媒間の相互作用の強さの組み合わせによって、サイズ比の増大が液液相分離を促進させる場合と抑制させる場合の両ケースが存在すること			

京都大学	博士（工学）	氏名	飯田 裕也
を見出している。また、このような一見すると特異的な分子サイズによる液液相分離のしやすさの変化について、第 1 章で構築したモデルに基づいて計算される自由エネルギー障壁と液液相分離過程における相互作用の数の変化の観点から合理的な説明を与えている。これにより、分子サイズの違いが液液相分離前後の相互作用数変化の違いに帰結し、系の相分離しやすさを支配することを明らかにしている。 第 3 章では、二段階経路の二段階目の液滴の結晶化過程における分子サイズの影響を第 1, 2 章と同様の LJ 分子系において評価している。その結果、相互作用の強さが同じであっても溶質分子のサイズが溶媒のサイズに対して大きい条件においては、溶質リッチな液滴内部に溶媒分子が多数取り込まれることで液滴の結晶化が遅延し、二段階経路的な傾向が強くなることを見出している。このような分子サイズによる結晶化過程への影響を、混合自由エネルギー変化に基づく液滴内部の溶媒分率の予測、第 1 章で構築したモデルに基づく結晶化の自由エネルギー障壁の計算によって理論的に裏付けており、液滴内部の溶媒の存在が、液滴の凝固点降下および界面張力増大を招くために結晶化が遅延することを明らかにしている。さらに、本章までの知見を踏まえて、ここまでの検討における溶質、溶媒分子に加えて、添加剤 LJ 分子を追加した系での検討を行い、適切な添加剤分子の存在下において一段階経路と二段階経路との間で経路を変化させることができることを実証し、添加剤によって中間構造の安定性を変えることが経路制御の有効な戦略となることを示している。 第 4 章では、経路を介して粒子特性を制御するための指針を提示するため、ポピュレーションバランスモデルに基づく数値計算により、あらゆる粒子系において粒子特性を左右する粒子径分布に与える影響を整理している。従来のポピュレーションバランスモデルでは経路の変化の影響を表現できないため、まず、液滴と結晶の 2 状態についての偏微分方程式を連立させるとともに、液滴から結晶への遷移確率を第 1 章の経路予測モデルに基づいて定式化することで、経路を表現可能な新たなポピュレーションバランスモデルを構築している。このモデルを用いて、経路の異なる条件における粒子径分布の時間発展を数値シミュレーションした結果、経路によって粒子径分布の平均粒径、分布幅、分布形状が変化することを見出している。特に結晶化の速度が中程度となるような二段階経路では液滴と結晶の成長速度差により、あとから生成した粒子の粒径が先に生成した粒子に追いつく、いわゆるサイズフォーカス現象が発現することで分布がシャープになることを明らかにしており、これを踏まえた、従来常識と異なる初期濃度設定に基づく粒子設計戦略を提示している。 最後に結論として、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。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、産業における基盤材料である粒子について、その形成経路の分子種/合成条件による多様な変化, および形成経路の違いがもたらす粒子の状態の違いに着目し, 粒子形成経路の制御に基づいた合理的な粒子設計指針を確立することを目標に研究した成果についてまとめたものである。本論文は, 序論, 結論の他 4 章よりなっており, 序論において, これまで分類が煩雑かつ曖昧にされてきた既報の粒子形成経路を整理し, 経路を分類するための基本要素を提示している。その上で分子特性/合成条件と経路, および得られる粒子の特性との関係を整理することで, 以下の成果を得ているものである。

1. 実在分子系の粗視化モデルとして, Lennard-Jones (LJ) 分子からなる溶液系で核生成過程の分子シミュレーションを行い, 観測された 2 つの経路 (古典的一段階経路と液液相分離による液滴形成を介した二段階経路) を分ける物理因子を解明している。また, 経路を LJ 分子の相互作用パラメータ (相互作用の強さと分子サイズ) を基に予測する熱力学モデルを構築している。
2. 二段階経路の一段階目の液液相分離における分子サイズの影響を LJ 分子系において評価し, 分子サイズの違いが液液相分離前後の相互作用数変化の違いに帰結し, 系の相分離しやすさを支配することを明らかにしている。
3. 二段階経路の二段階目の結晶化過程における分子サイズの影響を LJ 分子系において評価し, 分子サイズに応じて液滴の溶媒分率が変わり, 液滴の結晶化障壁, ひいては核生成の経路が変化し得ることを示している。さらに得られた知見を基に, 添加剤を用いて中間構造の安定性を変えることが経路制御の有効な戦略となることを示している。
4. 第 1 章のモデルを組み込むことで経路変化を表現可能なポピュレーションバランスモデルを構築し, これを用いた数値計算から経路の粒子径分布への影響を評価している。その結果, 二段階経路では液滴と結晶の成長速度差に起因する粒径の追いつきが起きることを示しており, これを踏まえた, 従来常識と異なる初期濃度設定に基づく粒子設計戦略を提示している。

以上, 本論文は, 粒子形成経路を予測する熱力学モデルとその経路を経る粒子形成過程を記述する数理モデルの構築およびそれらを用いた検討から, 経路を制御するための指針, 経路を介して粒子径分布を制御する指針を示すことで, 粒子形成経路の理解に基づいた粒子設計の礎を築いたといえ, 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 7 年 2 月 20 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, 本論文の内容が学術誌に掲載されるまでの間, 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。