

論文審査の結果の要旨

氏名 大平 賢司

本論文は、化学ゲルの生成過程における非平衡ダイナミクスと空間構造に関する数値的研究をまとめたもので、全 5 章 64 頁からなる。第 1 章はイントロダクションであり、ソフトマターの一種であるゲルの性質やその形成過程の概要、ゲル化過程の分類について述べている。その中でも特に化学反応で形成される化学ゲルに着目し、その架橋過程の違いからモノマー架橋ゲルとポリマー架橋ゲルに分け、前者に焦点を当てている。モノマーから架橋を開始するモノマー架橋ゲルは、拡散律速クラスター凝集 (**Diffusion Limited Cluster Aggregation : DLCA**) による凝集ダイナミクスが支配的になることから従来、ゲル化点付近ではパーコレーション理論との関係が議論されてきた歴史的背景について述べている。一方、高分子ゲルの形成プロセスにおける動的散乱実験の結果から、モノマー架橋ゲルについては、架橋濃度の増大により構造の不均一性が顕著になることが知られており、著者はこの不均一性が現れる機構に着目している。その上で、著者はモノマー架橋ゲルを堅いゲルと柔らかいゲルの 2 種類に概念的に分類することを提案している。堅いゲルとは、コロイド溶液からのゲル化に見られるように、クラスターの凝集過程でクラスターの内部運動が殆どなく、並進運動のみでクラスターどうしの凝集が進みゲル化が起こるものを指す。一方、柔らかいゲルとは、クラスターの内部運動が存在し、クラスターの凝集過程でクラスターの変形が起こるものを指す。著者はゲルにおける不均一構造の形成が柔らかいゲルの性質であると予想し、柔らかいゲル化のダイナミクスを数値計算により明らかにすることをこの章で述べ、本研究の全体像を示している。

第 2 章では、従来のゲル化理論のモデルを紹介し、その歴史的背景と結果の概要を述べている。パーコレーション理論、Smoluchowski 方程式、DLCA などについて述べ、堅いゲルのモデルと考えられる DLCA モデルにおいては、クラスター凝集によりクラスターがフラクタル構造となるため、ゲル化点近傍ではモノマーの平均空間密度がゼロに漸近し、ゲル化が起こるモノマーの臨界濃度は理論的にゼロとなることを述べている。

第 3 章では、著者の考案による柔らかいゲルのモデルの紹介を行い、アルゴリズムの骨子と基本的な条件などについて述べている。モノマー粒子を 2 次元格子上で拡散させ、ある距離以内にある 2 つのモノマーはボンドで結合する。ボンドはある距離範囲で伸縮を許し、ランダムに選んだモノマーのランダムウォークを繰り返すことでモノマーとクラスターの凝集・拡散を実現するのが本論文で扱うモデルである。

第 4 章は、著者が提案した柔らかいゲル化モデルの数値計算の結果とその考察であり、本論文の主要な結果について述べている。準備としてゲル化を判定するため、クラスターがパーコレートしたことを識別する新しいアルゴリズムの提案を行っている。これは系が

周期性境界条件を持つ場合に適用可能なグラフ理論を使った手法であり、新規性がある。その上で数値計算を実行し、システムサイズを変化させてゲル化を判定し、有限サイズスケールリングを行うことで、DLCA では存在しなかったゲル化臨界濃度が存在することを始めて見出している。一方で、各初期濃度においてゲル化前に形成されるクラスターのフラクタル次元を測定し、それが DLCA のものと一致することを確認している。このことは、柔らかいゲルにおいては、初期凝集過程において DLCA 凝集と等価なダイナミクスを示し、その後、凝集後期過程においてクラスター内部の運動によるクラスター内部凝集が進むことでゲル化臨界濃度が生じることを示している。特筆すべきは、ゲル化後に生じる不均一構造の性質を明らかにしたことである。十分に凝集が進んだ時刻におけるクラスター内の空孔サイズ分布を調べたところ、2つの特徴的な長さのスケールが存在することを見出された。短いスケールでは均一構造が、中間的スケールではゲルネットワークにより作られた空孔が支配的となる多孔質構造が、大きなスケールでは均一な構造が存在した。これらの結果は、実験で観測されたゲルの不均一構造の原因が、柔らかいゲルの形成過程に一般的に現れる性質であることを示唆する結果であり、新しい知見である。第5章は、まとめと今後の展望である。

以上、本論文は柔らかい化学ゲルの形成過程の新しいモデルを提案し、従来知見を超える成果を与えている。本論文の結果の一部はすでに論文として出版されており、指導教官の甲元眞人氏、佐藤昌利氏との共著であるが、論文提出者が主導してモデルを考案し解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって博士（理学）の学位を授与できると認める。