

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 鶴沢 英世

本研究は、ゲルの形成メカニズムを単一粒子レベルで明らかにすることを目的とし、コロイド・高分子混合系がゲル化する過程を共焦点レーザー顕微鏡によって実空間・実時間観察し、流体力学的相互作用がネットワーク形成に果たしている役割を実験的に示した。

第1章では、研究背景と目的について記されている。ゲル状態とは、3次元的なネットワークが形成され、かつ、その運動が凍結した空間的不均一状態である。ゲルは非平衡・非エルゴード状態であるため、その形成メカニズムについて大きな注目が集まっていた。数値計算を用いた先行研究では、流体力学的相互作用を取り入れるとネットワーク形成が大きく促進される効果が示されていた。しかしながら、従来の実験手法ではゲルの形成プロセス（特に初期過程）を観察することが原理的に困難であり、ゲルの形成過程について実験的な裏付けが乏しいことが問題であった。

第2章では、新しい実験手法の開発を中心として、蛍光コロイドの合成、共焦点レーザー顕微鏡の原理、単一粒子レベルでの解析手法について記されている。本研究を通して新たに開発された手法では、静電遮蔽によりゲル化を誘起する塩を、顕微鏡観察を始めた後に浸透拡散によって取り込ませる。ゲル化が塩の浸透により流れ場を誘起することなく準静的に開始されるため、ゲル形成の初期過程を含む全過程を単一粒子レベルで観察することに初めて成功した。

第3章では、コロイド濃度が希薄な試料（体積分率5%）について、クラスターの形成メカニズムについて記されている。クラスターが成長する過程において構造のコンパクトさを評価するために、フラクタル次元を調べた結果、1.4～1.8であり紐状の構造を持つことが明らかになった。コンパクトでない（エネルギー的に安定でない）構造を作るメカニズムとして、流体力学的相互作用が重要な役割を果たしていることが示唆された。流体力学的相互作用は溶媒の非圧縮性を起源としている。クラスターがコンパクト化する際には内部の溶媒を外部に絞り出す必要があり、その過程が律速となってクラスターの構造がコンパクトでない状態に長時間留まっていると考察された。

第4章では、コロイド濃度が比較的低い試料（体積分率7%）においてゲル化のメカニズムについて記されている。ゲル化の初期過程においては、クラスター形成の場合と同様、コンパクトでないクラスターが形成され、そのフラクタル次元は1.4～1.8程度であった。それらのクラスターが結合を繰り返すことでネットワークが形成されることが分かった。我々は、クラスターのフラクタル次元が3次元よりも大幅に低いことに注目して、系の“実効的な”体積分率を評価するために、全てのクラスターをその慣性半径と同じだけの大きさを持った剛体球に置き換えをした後で、実効的な体積分率を計算した。その結果、ゲル化の進行につれて、実効的な体積分率が初期の7%から60%に向かって大きく増加した。第3章の議論を併せると、流体力学的相互作用がクラスターのフラクタル次元を下げ、そ

の結果クラスタの成長と共に系の実効的な体積分率が急激に増加し、実効的な体積分率が60%程度に到達することで、系はパーコレートしたネットワークを形成するという描像が得られた。これにより、これまで数値計算によって提唱されてきた流体力学的相互作用の役割を、はじめて実験的に検証することに成功した。

第5章では、コロイド濃度が高い試料（体積分率15～30%）におけるゲル化のメカニズムについて記されている。ゲル化の初期過程において、コロイドは直線的な構造を持ったクラスタを形成し、それらが繋がって短時間（数分間）の間に鎖状のネットワークが完成された。次に、長い時間（数時間）に渡ってネットワークの粗大化が起り、ローカル構造がコンパクト化し、最終的に粒子の運動が凍結した。第3章で議論したクラスタ形成のメカニズムに基づくと、流体力学的相互作用が初期クラスタのコンパクト化を阻害し直線的な構造形成を促進しているものと考えられる。さらに、流体力学的相互作用を考慮した数値計算が予測した構造パターンと実験結果は非常に良い一致を見せた。よって、濃いゲルにおいても、流体力学的相互作用がネットワーク形成を促進する役割を担っていると考えられる。一方、粗大化の過程においては、個々のコロイドが熱揺らぎを使って局所的にコンパクトな構造を形成することが分かった。より詳細に素過程を調べたところ、ネットワークの一部が張力によって切断される過程や、ネットワークの中にあるリング状の構造が収縮してコンパクトなクラスタドメインを形成する過程が直接観察された。

第6章では、ゲル内部の運動と構造について解析について述べられている。ネットワークを形成するだけでは運動の凍結には不十分であり、局所構造のコンパクト化が運動の凍結をもたらしていることが示された。

第7章には、論文の結論が記され、さらに一般論として、動的に非対称な2元混合系において流体力学的相互作用が重要な役割を果たし得ることが記されている。

以上のように、本研究で得られた成果は、ゲル形成の全過程を単一粒子レベルで観察した世界初の事例であり、流体力学的相互作用の役割を中心として、ゲル化のメカニズムの理解を大きく前進させた物理工学上重要なものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。