



利点を持つ。そのため、重力の影響を抑えた3次元剛体球系の実験観察が可能となる。個々の粒子の運動を連続的に追跡するために、運動の遅い、直径  $3\mu\text{m}$  程度のコロイドの合成に成功した。また、我々は、独自のセルを用い、セルへの封入時に誘起される流れによる擾乱の影響を排除することで、コロイドの凝集過程を凝集開始時刻から追跡することに成功した。

また、数値シミュレーション手法として流体粒子動力学(FPD)法を用いた。この手法は、本来固体であるコロイド粒子を、粘性の極めて高い液体粒子として近似することにより、系全体を流体として記述する。これにより、コロイド・溶媒間に課される移動境界問題という困難に煩わされることなく、問題をデカルト座標上で Navier-Stokes 方程式を数値的に解くことに帰着させることができる。我々は、この手法に *fluctuating hydrodynamics* という理論体系を結合させることにより、熱揺動下でコロイド・溶媒それぞれに対して要請される統計力学上の諸法則を矛盾なく満足させた状態で、コロイドの熱運動をシミュレーションすることに成功した。加えて、我々は、この手法を GPU-MPI ハイブリッド並列化により高速化することにより、大規模・長時間計算を実現した。これにより、実験結果と数値計算結果の1粒子レベルにおける直接的な比較が可能となった。

まず、コロイドの相分離動力学に関する研究結果について述べる。

我々は、実験試料として、粒子サイズは異なるが、相互作用範囲がおおよそ等しい2つのコロイド系(EXP1, EXP2)を用意した。これによって、コロイドの相分離動力学の粒子サイズ依存性の有無を検証することが可能となった。実験結果を、流体力学的相互作用(HI)を含む FPD 法、HI を完全に無視したブラウン動力学(BD)法による計算結果と比較したところ、時間、空間、エネルギー単位を適切にスケールすることにより、EXP1, EXP2 および FPD による結果が極めて良い一致を見せる一方で、BD は実験結果を再現できないことが分かった。これにより、コロイドの相分離動力学はスケール不変であること、また、この過程において HI が極めて重要な役割を演じることが示された。

どのようなメカニズムで凝集体が成長するかを特徴づける量に、ドメインの成長指数( $a$ )という値がある。我々は、成長指数がコロイドの体積分率に応じてどのように変化するかを、上述の PMMA 系を用いて実験的に調べた。その結果、(A)十分にクエンチが深い条件下では、クラスター状の構造が形成される過程では成長指数が  $a=1/3$  に、ネットワーク状の構造が形成される場合では  $a=1/2$  となることが分かった。また、我々は、この指数は、複数のタンパク質溶液においても再現されること確認した。このことは、上記の指数は物質の詳細に依らない普遍的な指数であることを示唆している。加えて、(B)上記の指数は HI を考慮した FPD 法では再現されるが、HI を無視した BD 法では再現されないことを確認した。

クラスター構造の粗大化に見られる成長指数  $a=1/3$  は、水と油の相分離にも見られる。この現象では、油滴(または水滴)はブラウン運動により輸送され、衝突・合体を繰り返すこ

とで成長する(Smoluchowski 理論)。我々は、成長指数の類似性から、Smoluchowski 方程式をベースとした解析をコロイド系の実験・数値計算結果に適用し、衝突頻度(K)と呼ばれる定数を測定した。その結果、抵抗係数を Stokes 則に設定した K の理論予測は BD の結果を、抵抗係数を Brenner 則に従う値に設定した理論予測は実験・FPD の結果を再現することが分かった。ここで Brenner 則とは、2つの球が接近する場合に働く粘性抵抗に関する厳密解を指す。この抵抗係数は、2つの球の重心間距離が粒子直径程度になると、急激に増大する。以上のことから、粒子の凝集過程では、近接の流体力学的相互作用、つまり潤滑効果が極めて重要な役割をすると結論付けられる。

ネットワーク構造の粗大化において、成長指数  $a=1/2$  が見られたが、その物理的機構がなんであるかに関しては、これまでほとんど知見がなかった。我々は、上述の(A),(B)を踏まえて、熱揺らぎを全く無視した(温度ゼロ)状態で FPD 法による大規模シミュレーションを実行した。その結果、指数  $a=1/2$  の冪状則が、1桁を超える時空間スケールにわたって成り立つことを示すとともに、このドメインは自己相似性を保ったまま成長することが判明した。このことは、ドメインの特徴サイズがコロイドのサイズよりも十分に大きい場合においても、指数  $a=1/2$  が保持されることを意味しており、このような状況下では、連続体モデルの適用が可能となる。そこで、(B)の事実を踏まえて、コロイド・溶媒双方の自由度を扱えるモデルとして、2流体モデルに注目した。このモデルでは、コロイド・溶媒間の運動性の非対称性を反映して、コロイドのみに選択的な粘弾性応力( $\sigma_e$ )が作用する。また、(A)の事実から、コロイド・リッチ相の粘弾性緩和速度が相分離によりもたらされる変形速度に対して十分遅いと仮定し、 $\sigma_e$ が弾性的な挙動を示すとして、理論的な解析を進めた。その結果、指数  $a=1/2$  の導出に成功するとともに、コロイドの弾性変形に伴って、コロイド・リッチ相のドメイン内部に生じる溶媒の輸送が、ドメインの粗大化を律速するという新たな物理描像を得た。

次に、剛体球コロイドの結晶化に関する研究結果について述べる。

実験と BD 法の間には存在する何桁にもわたる結晶核形成頻度の差が、流体起因のものか否かを明らかにすべく、FPD 法を用いた数値計算を行い BD 法の結果との比較を行った。結晶核形成頻度は体積分率  $\phi$  の変動に対して極めて敏感に変化することから、体積分率の値を正確に把握することが、本研究を遂行するにあたって最低の条件となる。我々は、WCA 相互作用を剛体球間に働く相互作用の近似形として採用し、粒子直径に関する補正を適切に行うことにより、熱平衡下における BD 法、FPD 法を用いた数値シミュレーション結果が、剛体球系に対して知られる熱力学関数の理論予測をほぼ完全に再現することを確認した。

次に、過冷却液体の長時間並進拡散係数  $D_L$  を測定し、BD・FPD 間で比較を行ったところ、FPD における  $D_L$  は BD におけるその、およそ 1/4 倍程度となることが分かった。このことは、潤滑効果によりコロイドの拡散運動が抑制されていることを意味している。 $D_L$

とコロイドの直径を単位に、BD、FPD 間の結晶化頻度を体積分率  $\phi=54.5\%$  について比較した。その結果、BD・FPD 間に見られる相違は 10%程度で、有意のある差は認められなかった。しかし、実験・分子シミュレーション間の結晶化頻度の劇的な乖離は、これよりも数%低い体積分率領域で見られる。我々は、この領域を含め、今後より詳細な研究を行う予定である。

以上、本研究により得られた新たな知見は、以下のようにまとめることができる。

- ・コロイド分散系の相分離ダイナミクスにスケール不変性がある。
- ・そのダイナミクス、構造形成において溶媒の流体力学的な自由度が決定的な役割を演じる。
- ・潤滑効果により、クラスター間の衝突が抑制される
- ・ネットワーク状の相分離構造の粗大化において、ドメイン成長指数  $1/2$  が、コロイド・リッチなドメイン中の溶媒の輸送に律速された弾性変形に基づく粗大化の帰結である。
- ・コロイド分散系の結晶化が起きる高体積分率領域においては、液体状態にあるコロイド系の並進拡散運動が、溶媒による潤滑効果により抑制されている。

これらの成果は、溶媒の存在によりもたらされる局所的な流体力学的相互作用が、コロイドの秩序化に多大な影響を与えることを強く示唆しており、コロイド分散系、ひいてはソフトマター系の秩序化における多体的な流体力学的相互作用の重要性を明確な形で示したものであるといえる。