

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 栗田 玲

本論文は、単一成分からなる分子性液体において液体・液体転移が存在する確実な証拠、転移のキネティクス、外場効果、さらには液体・液体転移を用いた液体物性制御について述べている。

第1章から第3章まで、研究の背景、目的、基礎知識、実験手法についてまとめている。液体・液体転移とは単成分の分子からなる液体に2つ以上の液体状態が存在し、その間を一次相転移する現象である。これまでの液体に関する常識に反するため、液体・液体転移の存在そのものが興味を集めてきたこと、液体・液体転移の解明が、液体の本質のより深い物理的理解、液体の新しい工学的応用の展開にも重要であることが記されている。

第4章では、典型的な分子性液体の一つである Triphenyl Phosphite(TPP)における液体・液体転移の実験結果について述べている。顕微鏡観察により転移過程におけるキネティクスを調べた。その結果、核形成・成長型、スピノーダル分解型という2種類の転移過程を発見した。このことから、TPP において、分子性液体としては初めての液体・液体転移を確認することに成功した。また、揺らぎの相関長がスピノーダル温度に向かって発散することが見出された。このことは液体・液体転移に関連した臨界現象の存在を明確に示しており、密度以外の秩序変数がこの転移を支配していることが示唆された。

第5章には、TPP とは分子形状や分子間相互作用は全く異なる物質 n-ブタノールにおいても同様な液体・液体転移が発見されたことが報告されている。キネティクスを詳細に調べた結果、TPP の時と殆ど同様であることが明らかとなった。このことから、液体・液体転移は分子形状そのものや分子間相互作用には関係なく、通常の相転移と同様に秩序変数だけで普遍的に記述できることが予想された。

第6章では、保存量の密度に加え、非保存の秩序変数として局所安定構造の数密度(S)を考え、それら2つの秩序変数の動的結合方程式(2秩序変数モデル)を数値的に解いた。この数値シミュレーションで得られた結果は、実験結果を全て再現することが明らかとなった。このことから、液体・液体転移は非保存の秩序変数によって支配されていることが確認された。

第7章では、この非保存秩序変数が局所安定構造の数密度(S)であることを実験的に確認するため、放射光を用いた時分割 X 線回折実験を行い、液体・液体転移の過程の液体の構造変化を調べた。その結果、転移の過程で局所安定構造の数密度が変化していることを示唆する構造変化が実際に確認され、その時間変化は熱量の時間変化と完全に一致した。これにより、液体・液体転移は、実際に局所安定構造の数密度という秩序変数に支配されていることが明らかになった。

第 8 章では、揺らぎの相関長と同程度の空間に閉じこめることにより、スピノーダル・バイノーダル温度とも低くなり、液体 1 が安定化すること、また、第 9 章では、流動場を印加することにより、液体・液体転移が誘発されることが見出された。これらは、幾何学的拘束、流動場といった外場により液体の状態を不連続に変えることが可能なことを示唆している。

第 10 章では、**fragility** という物性について実験的に調べた。この物性はガラス転移の本質にも深い関係があると考えられており、その解明が待たれている。そこで、同じ物質であるのに状態が違う液体 1、液体 2、その中間状態の液体において **fragility** を測定した。液体 1 は **fragile** な液体であるのに対し、液体 2 に向かって連続的に **strong** な液体になっていくことがわかり、**fragility** は局所安定構造の数密度に依存していることが明確に示された。

第 11 章では、液体・液体転移の臨界揺らぎが結晶化と大きく関係していることが明らかとなり、局所安定構造が結晶化に影響を与えている可能性が示された。

第 12 章では、液体・液体転移により、他の液体との相溶性が制御可能なことが示された。この発見は、応用上の意義も大きいと考えられる。

本研究で述べられた分子性液体における液体・液体転移の研究は、液体・液体転移の起源やその性質といった液体物理学の未解明問題に迫る道を拓いただけでなく、液体そのものの本性について理解の深化にも貢献すると考えられる。例えば、液体の状態を記述するのに、従来用いられてきた密度だけでは不十分であり、局所安定構造の数密度という新たな秩序変数が必要であることが示唆された。また、液体の性質の全く新しい制御法という応用面での意義も大きいと思われる。

以上のように、本研究で得られた成果は、物理工学上非常に重要なものである。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。