

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 村田憲一郎

本論文は、単成分液体の液体・液体転移現象の微視的機構の解明、及びその空間的・時間的制御を目指して行われた研究をまとめたものである。これまで、液体・液体転移に関し、転移キネティクスなどを中心に現象的レベルでの解明が行われてきたが、本論文では微視的な観点からその起源に迫ることを一つの目的とした。また、これまでの研究から液体・液体転移によって屈折率、誘電率、異種物質との相溶性等の液体としての基礎物性が大きく変化することが見出されている。そこで、液体・液体転移を利用した液体の時間的・空間的制御も目的として研究を進めた。

第1章では、本研究の背景と目的について、第2章では、液体・液体転移を理解するための基礎的な知識について言及している。また、第3章においては本研究で用いた実験手法について記されている。

第4章では、位相差顕微鏡観察と誘電緩和測定を同時に実現可能な実験系の構築、液体・液体転移の空間パターンと系の動的緩和現象の関係について記されている。また、液体IIの動的特性の解明という観点からも研究を行い、その結果、TPP、n-butanolの液体IIが、strong (アレニウスの緩和時間の温度依存性を示す) な液体であるにも関わらず、非常に広い緩和時間分布を持つことを明らかにした。この結果は従来の経験則に反するものであり、液体IIの構造とダイナミクスを理解する上で重要な発見といえる。この特徴は、TPPのみならず、n-butanolにおいても見られることが示され、その一般性が示唆された。

第5章では、小角・広角X線散乱によって捉えた、液体・液体転移の過渡的過程における微視的構造の変化について議論し、第4章で考察した液体IIの興味深い動的挙動の構造的な起源について考察を行っている。小角領域において、TPP、n-butanolの液体・液体転移の過程で共に散乱関数の変化が認められ、解析の結果、直径50 nmにも及ぶ中距離秩序構造が液体IIに存在することが明らかとなった。このメソスケール構造こそが、液体・液体転移の機構解明の鍵を握っていると考えられる。

第6章では、n-butanolにおける液体・液体転移の結晶化履歴挙動についての研究について記されている。位相差顕微鏡を用いてこの履歴効果を直接観察したところ、試料を一度結晶化することで核生成・成長型からスピノーダル分解型へと転移キネティクスが劇的に変化することが見出された。そして履歴効果の原因が、不純物による不均一核生成などによる外因性のものでなく、液体状態に存在する環状と直鎖状の二種類の局所安定構造の競合に起因したものであることが明らかとなった。

第7章から第9章では、液体・液体転移の時間的・空間的制御に関する研究について記されている。第7章では、液体・液体転移に対する固体壁へのぬれ効果、特に固体表面での不均一核形成についての研究に関して記されている。具体的には、核形成・成長型の液体・液体転移において、固体壁のぬれ性が壁面での核生成のダイナミクス、核の形状に多

大な影響を与えることが明らかにされた。また、非遅延ハマカー一定数を算出し、液体Ⅱと表面間の相互作用を定量的に見積もることで、液体Ⅱのぬれの起源が分散力に起因するのではなく、局所構造形成を促進する表面の化学構造（水素結合能など）に起因する可能性が高いことが示された。

第 8 章では、第 7 章に関連して、液晶分子の配向に用いられるラビング処理を行った基板表面の与える、液体・液体転移への影響について記されている。ラビング処理が転移ダイナミクスに時間的・空間的に大きな影響を与えることが見出され、基板表面のメソスコピック・スケールでの起伏が液体・液体転移のダイナミクスに多大な影響を与えることが示された。

第 9 章では、光誘起液体・液体転移について記されている。レーザー光を位相差顕微鏡に直接導入する測定系を構築し、レーザー光照射部で生じる電歪効果、局所加熱により液体・液体転移が誘起される様子を直接観察することに成功した。また、その局所加熱の効果を利用し、 $\mu\text{m}$  スケールという空間分解能で液体Ⅰ中に液体Ⅱを局所的に生成することで、文字パターンや、ドットパターンが作成可能であることを示した。光誘起液体・液体転移の成功により、 $\mu\text{m}$  スケールでの液体物性制御の可能性が示されたといえる。

本研究で得られた成果は、単成分液体の液体・液体転移の機構解明のみならず、液体・液体転移を利用した新たな液体の物性制御法の確立に大きく貢献するものと思われる。

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。