

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 川崎 猛史

本研究は、ブラウン動力学法を手段とし、コロイド分散系のガラス転移点近傍での遅い構造緩和、動的不均一性、エイジングといったガラス転移にかかわる未解明問題の物理的起源を明らかにすることを目的として行なわれた。

第1章では、上記研究背景と目的について記されている。ガラス転移現象における未解明問題として、液体の構造にほとんど変化がないにもかかわらず、緩和時間が10桁も増大すること、さらに、系のダイナミクスの空間的な不均一化（動的不均一性）が挙げられる。近年行われた、静的な構造と動的不均一性の関係に注目した研究例にも触れ、静的な構造と動的不均一性のかかわりを調べることで、ガラス転移に伴う遅いダイナミクスの物理的起源に迫ろうという本論文の中心的な目的が記されている。

第2章では、前述のブラウン動力学法を用いた本研究のシミュレーション手法について、粒子間相互作用の効率の良い計算法や周期的境界条件といった粒子計算の詳細について記されている。

第3章では、2次元多分散コロイド系において、幾何学的フラストレーション（粒系分散）の度合いを制御した際の、過冷却液体のフラジリティ、ボンド秩序構造と動的不均一性の関係について記されている。本章の研究により、ガラス化する粒系分散9%以上の系における動的性質（構造緩和時間の充填率依存性）を調べた結果、粒径分散の増大に伴い、ガラス転移点付近で急激に緩和時間が増大する傾向が弱くなることを見出された。一方、過冷却液体中の構造に注目すると、結晶的中距離ボンド秩序（結晶構造に近いボンド対称性をもち、構造緩和時間よりも長い寿命を持つクラスター）が存在することが明らかとなった。また、動的不均一性と結晶的中距離ボンド秩序の間に、ほぼ一対一の関係があることが明らかとなった。

第4章では、2次元多分散コロイド系における見かけ上の揺動散逸定理の破れと結晶的中距離ボンド秩序の存在との関係について調べた結果が記されている。過冷却液体において長寿命の結晶的中距離ボンド秩序が存在する過冷却液体中に、プローブ粒子を用意し、それを外力により駆動した際の移動度と熱揺らぎのもとでの粒子の拡散係数との比から有効温度を算出した。その結果、過冷却液体の緩和時間程度の時間スケールで観測された有効温度は、熱浴の温度から外れ、揺動散逸定理が見かけ上破れてしまうことがわかった。これより、本系を特徴付ける最長の時間スケールは、構造緩和時間ではなく秩序構造の寿命であることが見出された。

第5章では、より現実的な系としての3次元多分散コロイド系における動的不均一性の構造起源について研究について記されている。本章では、過冷却液体が比較的安定的に得られる粒系分散6%以上の系において、ガラス転移点近傍における静的な構造を観察すべく

各粒子に対してボンド配向秩序変数を計算したところ、六方最密充填 (hcp) 構造に対応する結晶的中距離ボンド秩序が存在することが見出された。さらに、秩序の高い領域の粒子の運動は遅く、結晶的中距離ボンド秩序が、3次元においても、動的不均一性の起源の一つとなっているという知見が得られた。

第6章では、3次元単分散過冷却コロイド液体の結晶化の素過程についての研究が記されている。過冷却液体が結晶化する際の素過程を、構造面から調べた結果、hcp構造をもつ結晶的中距離ボンド秩序の領域の中から、面心立方格子 (fcc) 的な構造をもつ結晶核が生成することが本研究により見出された。このことは、古典核形成理論の前提となっている均一かつ乱雑な構造を持つ液体中から結晶核が生成・成長するという描像と異なり、核生成の際、界面エネルギーの損失が少ない中距離ボンド秩序の高い領域内に、選択的に結晶核が発現するというシナリオが示唆された。先行研究において、古典核形成理論と実験結果との不一致などが多々報告されているが、その物理的起源は、本章で見出された現象と大いに関係があると考えられる。

第7章では、2次元と3次元多分散コロイド系における過冷却液体のエイジング過程における構造とダイナミクスの関係について調べた結果が記されている。本研究により、2次元と3次元系ともに、待ち時間の増大に伴う緩和の減速と同時に、結晶的中距離ボンド秩序の相関長が長くなることを見出された。さらに、結晶秩序の構造緩和時間と相関長の間には、エルゴード系で得られた関係式が、エイジング系においてもそのまま成り立つことが明らかになった。このことは、ガラス化に伴うスローダイナミクスが結晶的中距離ボンド秩序の大きさによって特徴付けられることを示唆するものである。

以上のように、本研究で得られた成果は、ガラス転移にともなう遅いダイナミクスの起源について新しい視点を提示しており、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。