

論文題目 Structural and dynamic heterogeneities in supercooled colloidal liquids:
confocal microscopy study

(コロイド過冷却液体における構造的不均一性と動的不均一性：
共焦点顕微鏡による研究)

論文提出者氏名 LEOCMACH Mathieu (レオクマック マチュー)

本研究は、コロイド分散系(剛体球系)のガラス転移点近傍での遅いダイナミクスに焦点を当て、一粒子レベルで個々の運動を追跡可能な 3 次元共焦点レーザ顕微鏡を用いることで、スローダイナミクスの構造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、研究背景と目的について記されている。ガラス転移にかかわる未解明な現象として、液体の 2 体の密度相関関数にほとんど変化がないにもかかわらず、緩和時間が 10 桁以上も増大すること、さらに、過冷却度の増大に伴い系のダイナミクスの空間的な不均一化(動的不均一性)が顕著になることが挙げられる。さらに、この二つの現象の間にどのようなかかわりがあるかも未解明な問題である。静的な構造と動的不均一性の関係に注目した最近の研究例にも触れ、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、実験で用いる蛍光標識されたコロイド合成法、3 次元共焦点レーザ顕微鏡の原理、密度・屈折率マッチングなどの実験の詳細について、第 3 章では、共焦点顕微鏡による新たな高速粒子位置追跡手法について、第 4 章では、ボンド秩序変数を中心とした局所構造の定量的解析方法について、第 5 章では、これらの処理の高速化について記されている。

第 6 章では、多分散コロイド系(分散度 6%)の実験結果の詳細が述べられている。液体構造の体積分率依存性の解析から、ガラス転移点に近づくにつれ発達してくる構造として、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)と正 20 面体が重要であることが明らかとなった。またこれらの構造の寿命を直接評価することにより、結晶的ボンド秩序が長い寿命を持つこと、正 20 面体構造には、寿命の長い孤立した完全に近い正 20 面体とネットワーク上に連結した構造の乱れを伴う寿命の比較的短いものが存在することが示された。様々な幾何学的データの定量解析の結果、局所的な密度の高い正 20 面体構造を形成する周囲の粒子は比較的大きな自由体積を有しており、正 20 面体構造の形成は、系全体のエントロピーの増加に寄与することが示された。したがって、結晶的ボンド秩序、正 20 面体構造はともに系の相関エントロピーを増大させることにより、自由エネルギーを下げる効果を持つことになり、それが過冷却液体の局所的構造化の起源であることが明らかとなった。

第 7 章では、コロイド分散系を封入した容器の壁付近からの不均一結晶核形成とその成長についてのダイナミクスの研究結果について述べられている。結晶・液体の界面の付近

には正 20 面体構造が存在し、これらの存在が結晶化に対してフラストレーションとして働く可能性が示された。

第 8 章では、過冷却液体の遅いダイナミクス、とくに局所的な粒子のダイナミクスを定量的に解析することで、局所構造とダイナミクスの相関について議論され、第 9 章は全体のまとめである。ここでは、局所的な構造化と遅いダイナミクスに強い相関があることを、それぞれの相関長を直接定量評価し比較することで示すとともに、相関長が理想ガラス転移温度に向かって、臨界現象的に発散することを報告している。これまで、過冷却液体のスローダイナミクスの背景に液体の構造化があるという考え方は、論文提出者の所属する研究室のシミュレーション・理論により提案されていたが、実験的な直接の裏付けはなかった。しかし、本研究で局所的なボンド配向秩序とダイナミクスの相関を一粒子レベルの分解能で直接測定することにより、その間に極めて強い相関があることが初めて実験的に示された。特に、遅いダイナミクスの鍵になるのは、結晶的ボンド秩序であり、正 20 面体的なボンド秩序ではないことが本研究で初めて明確に示され、これまで論争が続いていたガラス転移の背景にあるフラストレーションが、結晶化に対するフラストレーションなのか、正 20 面体的な効率的なパッキングへ向かっての構造化に伴うフラストレーションなのかという根源的な問いに、少なくともコロイドガラスにおいて、前者のシナリオが正しいということを強く示唆する証拠が得られた。正 20 面体構造は、直接遅いダイナミクスをもたらすのではなく、結晶化に対するフラストレーションとして結晶化を阻害する因子として働くことが示された。

以上のように、本研究で得られた成果は、長年の未解明問題である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、液体の局所構造化による運動の低下という新しい視点を提示しており、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。