

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 荒井 俊人

本研究は、結晶化や融解という基本的な一次相転移現象について、その素過程の理解を深めることを目的としたものである。特に生物分野でも重要となる長距離静電相互作用のもとでの秩序化のモデル系として、荷電コロイド系の結晶化および融解挙動に着目し、共焦点顕微鏡を用いた1粒子レベルのダイナミクス追跡を行うことでその素過程に迫った。

第1章では、研究背景と目的について記されている。従来結晶化は無秩序な液体中の密度揺らぎにより結晶核が形成され、それが臨界半径を超えることで成長するという描像のもとに理解されてきたが、近年液体中のメソスコピックな過渡的構造化が結晶化に多大な影響を与えることが数値計算により示され注目を集めている状況について述べている。この状況を踏まえ、結晶化について理解を深めるため、剛体球系と異なる安定相を持つ荷電コロイド系に注目し、特に隠れた変数としてこれまであらわに扱われてこなかったイオン濃度の自由度が構造化に与える影響を評価するという新たな視点について述べている。また融解過程についても、3次元のダイナミクス観察がこれまで行われてこなかった原因について述べ、その上で、3次元における研究の重要性とその方法論について記している。

第2章では、試料や共焦点顕微鏡による観察方法、そして、本研究全体で用いられている配向秩序の計算方法について、剛体球系で用いられている方法を拡張した手法について記されている。次に第3章では、第4章、5章で用いたシミュレーション手法について記されている。ここで行われた数値シミュレーションは流体力学的相互作用だけでなく、イオンの濃度分布についても Poisson 方程式を解くことで扱うことが可能であり、流体揺らぎやイオン濃度分布の熱揺らぎについても揺動散逸定理を満たすように拡張されている。

第4章では、BCC相が安定な低体積分率領域および、HCP構造が安定相となる高体積分率領域についての研究結果が記されている。BCC構造が安定になる低体積分率領域では結晶表面がHCP的な秩序を有することが実験に判明した。これについて局所密度およびWigner-Seitzセルのひずみを調べた結果、表面ではBCC的な秩序が引き延ばされた構造をとっていることがわかった。この特異な表面構造の出現は、結晶表面での密度並びにイオン濃度の勾配に起因することが明らかとなった。このように過冷却液体中の秩序、バルク結晶中の秩序、そして界面での秩序がすべてBCC的であることが、低体積分率領域でBCCの単結晶が容易に形成される主因となっていることが明らかとなった。また、高体積分率領域では逆にHCP構造がBCC構造の界面で覆われることが実験的に観察された。この様子はブラウン動力学法を用いた数値シミュレーションによっても再現され、過冷却液体中の配向秩序がBCC的であることから、結晶の表面層にBCC構造を持つ結晶が存在するが界面エネルギーの低下をもたらすことが示唆された。また、表面にBCC構造が存在することでバルクの構造はHCP構造が選択されやすいことも示された。以上から、結晶的中距離秩

序を有する液体相の配向秩序の傾向が結晶表面の構造およびバルクの安定相の選択に重大な影響を与えるということが明らかになった。

第 5 章では上述の 2 つの領域の中間的な体積分率領域において結晶化が急激に遅くなる現象について述べている。剛体球系では結晶化へのフラストレーションとして粒径の多分散性がダイナミクスを遅くすることが知られている。そこで、本研究ではそれとの類推から電荷の多分散性の効果を調べている。その結果剛体球系の場合と異なり電荷分散によるフラストレーションの効果は弱いことが示された。この現象についても、過冷却液体中の配向秩序を調べることで異なる 2 種以上の結晶的な配向秩序が競合し、そのフラストレーション効果によりダイナミクスが遅くなり、場合によってはガラス的な挙動を示すことが示唆された。更に、イオン濃度分布の自由度を考慮していないシミュレーションとの比較から、イオン濃度の空間不均一化がフラストレーションの出現に重要な役割を演じていることも明らかとなった。このような結晶化が遅い領域においても、結晶化の進行は見られるため、均一核形成並びに結晶成長の詳細な研究に適していることが指摘されている。

第 6 章では、荷電コロイド系の結晶の融解について述べている。まずは系の塩濃度を操作することで相互作用のみを変化させて結晶の融解を引き起こすことが可能な実験手法について記されている。次に、この実験法の検証を行い、イオンの拡散がコロイドの拡散に比べ充分速いことを実験的に確認している。そして、この系を用いた融解のダイナミクス観察が行われ、その結果、結晶相の融解が結晶相間に存在する面欠陥からの開始すること、特に BCC-HCP 界面からの融解の進行が速いことが示されている。また、このとき融解により生じた液体状態の配向秩序の傾向を調べることで、融解により生成された液体相の配向秩序は周りの結晶時の配向秩序を保持しやすいことが示された。また、融解が生じる場合の液体の臨界核の大きさが 3 次元系においてはじめて実験的に求められた。

第 7 章では以上の総括が行われている。

以上のように、本研究により、結晶化について、過冷却液体中の局所的なボンド配向秩序が結晶表面、ひいてはバルクの結晶構造に影響を与えること、そしてこれまで多くの場合に焦点が当てられてこなかったイオン濃度分布という隠れた自由度が、構造・ダイナミクスに多大な影響を与えることが明らかにされた。また、結晶の融解過程についても、融解しやすい構造を特定し、融解した液体が周囲の結晶相の配向秩序の影響を保持しやすいということを明らかにした。これらの結果は 3 次元構造解析を行わなければ知ることができないものであり、結晶化や融解挙動の基礎的な理解を大きく進める物理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。