

## Studies of fluid–solid phase transition using a thermodynamic perturbation method

末松, 安由美

<https://hdl.handle.net/2324/1522374>

---

出版情報：九州大学, 2015, 博士（理学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

|        |  |      |         |
|--------|--|------|---------|
| 氏名     | 末松安由美  |      |         |
| 論文名    | Studies of fluid-solid phase transition using a thermodynamic perturbation method<br>(熱力学的摂動論を用いた固液相転移の研究) |      |         |
| 論文調査委員 | 主査   | 九州大学 | 准教授 吉森明 |
|        | 副査   | 九州大学 | 教授 中西秀  |
|        | 副査   | 九州大学 | 准教授 秋山良 |

## 論文審査の結果の要旨

近年、ガラス形成物質やコロイドなどのソフトマターの結晶化が注目を集めている。ガラス転移とは、分子が周期構造を形成することなく固化する現象だが、発見されてから 80 年以上経っても分子間相互作用からの理解はまだ進んでいない。同じ分子系でも条件により、周期的な構造を持つ結晶になる場合と、ガラス化する場合があり、その違いを相互作用から明らかにするのはガラス転移の理解を進めるものと期待できる。また、コロイドの結晶化は分子系とは異なる、巨視的な粒子の結晶化として、特に、高分子等を溶かした枯渇相互作用系の結晶化がよく研究されている。枯渇相互作用は、細胞内の混み合い効果との関連で議論されることもある。

本研究者は、理論的手法を用いて、このようなソフトマターの結晶化と構成粒子同士の相互作用との関係を調べた。その際、粒子間相互作用が複数の極小を持つ場合を中心に扱い、その引力の効果に注目して上記の関係を明らかにした。理論的手法は、熱力学摂動論と呼ばれる方法で、構成粒子の相互作用から結晶化を計算できる。本研究者は、この手法をガラスを形成する Lennard-Jones- Gauss (LJG) ポテンシャルで相互作用する粒子系に応用し、パラメータを系統的に変えることで、結晶化が起こりやすい条件を明らかにした。また、枯渇相互作用するコロイド系に応用し、枯渇剤の役割をする粒子間の相互作用がコロイドの結晶化にどのような効果を与えるかを明らかにした。

まず、ガラスを形成することが分かっている LJG ポテンシャル系の結晶化に取り組んだ。LJG ポテンシャルは 1 つの極小をもつ Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルの部分と、ガウス関数による第 2 極小の部分からなる。本研究者は結晶を安定化する第 2 極小の深さと位置を明らかにした。

この LJG ポテンシャル系で共存圧力が著しく低下するパラメータを明らかにした。2 つめの極小の位置  $rG$  が 1 つめの極小の位置  $\sigma$  の 1.6 倍のとき fcc 結晶の共存圧力が 0 になる。共存圧力が 0 になることは、任意の正の圧力で固相が安定になることを意味する。また第 2 極小の位置が  $rG=1.2\sigma$  では fcc 結晶が bcc 結晶よりも安定化した。

共存圧力が低下するパラメータは、結晶構造によって決まることを明らかにした。第 2 極小が fcc 結晶の第 3 近接粒子の位置  $rG=1.6\sigma$  に重なる時、固相の自由エネルギーが下がる。この自由エネルギーの低下が結晶の安定化に最も寄与することを明らかにした。自由エネルギーの低下は fcc 結晶の第 3 近接粒子数が、最近接および第 2 近接粒子数に比べて多いために起こる。同様に bcc 結晶が安定化する  $rG=1.2\sigma$  は bcc 結晶の第二近接の位置にあたり、fcc 結晶では第一と第二近接の間に位置する。よってこの位置に第二極小が重なると、fcc 結晶より bcc 結晶のエネルギーが下がるので固相が安定化する。

次に、同じ理論的手法を、枯渇相互作用するコロイド粒子系の結晶化に応用した。コロイド粒子と枯渇剤として働く高分子をともに大きさの異なる剛体球系で近似し、小さい剛体球の効果を有効ポテンシャルとして取り入れた、1 成分剛体球系の結晶化を研究した。枯渇剤の相互作用を考慮する場合としない場合の 2 つの有効ポテンシャルで、コロイド粒子系の固液の共存密度を計算した。

枯渇剤間の相互作用を考慮すると、共存相の領域が広がることを明らかにした。枯渇剤の相互作用を考慮した有効ポテンシャルで計算した時の方が液相の共存密度は小さくなり、固相の共存密度は大きくなる。

この違いは、コロイド粒子間の距離がほぼ最近接にある時の枯渇相互作用から生じることを明らかにした。コロイド粒子は直径に等しい距離まで近づけるが、その距離で有効ポテンシャルは極小を持つ。この極小の近傍(直径の 1.06 倍まで)だけを考慮して計算した場合と、無限大までを考慮した場合で自由エネルギーに 0.07%以内の差しかなかった。枯渇剤の相互作用を考慮した場合、考慮しない場合より最近接の有効ポテンシャルの極小が深くなっており、考慮した場合の方が結晶が安定化した。

これらの研究は、ガラス形成物質やコロイドの結晶化と構成粒子の相互作用の関係を明らかにしたもので、ソフトマターの結晶化に対する理解を進めた。

以上の結果、化学物理の分野において価値のある業績と認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。