

氏 名	星野 大樹
-----	-------

(論文内容の要旨)

平衡状態の液体表面は、分子の熱運動により揺らいるため、表面張力波が生じている。表面張力波の分散関係は、線形化 Navier-Stokes 方程式を、表面での境界条件下で解くことで導かれる。この解より、表面物性および波数の変化により、表面張力波が振動・過減衰転移を起こすことが導かれる。また、過減衰領域においては、遅速 2 種の緩和モードが存在することが理論的に予言されている。しかし、液体自由表面において速い緩和モードの観測例は報告されていなかった。

本申請研究では、室温イオン液体の表面波スペクトルを測定し、振動・過減衰転移を実験的に発見している。更にその転移点近傍で、速い緩和モードも含めて表面波の分散関係の全貌を明らかにしている。そのためまず、表面波スペクトルを測定する手法として、動的光散乱法を採用し、光学実験装置の立ち上げを行っている。具体的には、イオン液体表面にヘリウム・ネオン・レーザー光を照射し、表面からの散乱光を波数域 $300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ の 40 測定点で測定し、コリレータを介して検出光強度の自己時間相関関数に変換している。測定温度は、室温から 140°C 程度までであった。試料として 7 種類のイオン液体を取り上げている。即ち、tetramethylammonium bis [(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (以下[TPMA][TFSI]と略す)、1-alkyl-3-methyl imidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ([Cnmim][TFSI], アルキル長 $n=4,6$)、N-methy-N-propylpiperidiniumbis [(trifluoromethyl)sulfonyl]imide([PP13][TFSI])、1-alkyl-3methylimidazolium hexafluoro phosphate ([Cnmim][PF6], $n=4,6,8$)である。

測定した全ての試料において、低温では粘性が大きいために全測定波数において過減衰的な振る舞いが観測され、高温では粘性の減少により全測定波数で振動的な振る舞いが観測された。さらに、過減衰から振動へ転移する温度域では、波数変化による振動・過減衰転移も観測された。

本申請研究では、実験で得られた表面波スペクトルを、周波数ドメイン解析・時間ドメイン解析の 2 通りの方法で解析を行っている。まず、周波数ドメイン解析では、測定された時間ドメインスペクトルをフーリエ変換して得られたパワースペクトルを、揺動散逸定理から得られる理論的なパワースペクトルでフィットすることによって、表面張力・粘性を導出した。これによって得られた表面張力・粘性は、他の実験手法により独立に得られた値と良い一致を示すことを確認している。この表面張力・粘性の値を、理論的な分散関係式に代入することにより、具体的に分散関係を導くことができる。一方、時間ドメイン解析においては、測定された時間ドメインスペクトルを経験的な表式によりフィットし、表面波の振動数・緩和定数を見積もっている。特に、振動・過減衰転移点近傍の過減衰領域のスペクトルについては、しばしば過減衰スペクトルを表現する際に用いられる単一指数関数型の式ではなく、二個の指数関数の和の式でよくフィットされることを見出している。さらに、二個の指数関数の和の表式を用いる妥当性についても、時間自己相関関数の原理的な性質から定量的に議論し、裏付けを行っている。これらのフィットにより得られた実験的な分散関係を、理論的な分散関係と比較し、振動・過減衰転移近傍、速い過減衰定数を含めて、非常に良く一致することを確認している。

(論文審査の結果の要旨)

表面張力波のダイナミクスは流体力学で記述され、その分散関係についても既に理論的に定式化されている。即ち、表面張力波は、低波数極限では減衰振動する進行波であるが、高波数極限では過減衰して伝播しなくなることで、両者の中間波数領域では、進行波から過減衰への転移が起こることが知られている。しかし、この理論を検証した実験は殆ど行われていない。2004年にMadsenらは、低粘性液体では減衰振動波であるが、高粘性になると過減衰することに注目して、水とグリセリンの混合液体において、進行波から過減衰への転移を初めて実験的に観測している。しかしその研究では、①パワースペクトルのピーク位置のみから分散関係を導いたために、理論値とは異なった波数で転移が観測される、②分散関係を再現する粘性・表面張力の値が、通常の測定法から得られているもの異なっている、③理論では、過減衰領域で速い減衰モードと遅い減衰モードの共存が予測されているが、実験では速いモードが全然観測されていない、更に④これらの理論予測からのずれが、試料や解析法に固有なものか、あるいは一般的なもののかの判断ができないなど、多くの問題点が残された。

これに対し、申請論文では、室温イオン液体を試料として取り上げることで、温度変化や陽・陰イオンの組み合わせの変化によって、粘性などの物性を自在に制御した上で動的光散乱実験を行い、いずれの場合にも、理論の予測通りの波数域で転移を観測している。また、いずれの試料においても分散関係を、二通りの方法で求めている。即ち、A. 実験から直接得られる時間相関関数に試験関数を適用する経験的な方法と、B. 時間相関関数をフーリエ変換したパワースペクトルに厳密な理論式を適用して、パワースペクトルの広い周波数依存性から粘性・表面張力を見積もり、その値を分散関係の理論式に代入する方法である。注目すべきことは、この二通りの方法から得られた分散関係が、全ての試料において、定量的にも合致することである。よって、その結果の信頼性は極めて高いと判断される。さらに、上記A.の方法で分散関係を導く際に、速い減衰モードを取り入れなければ、単にデータ・フィッティングの精度が悪くなるだけではなく、「時間相関関数が時間原点の取り方に依存しない」という、一般原則にも反することに着目し、確たる基盤のもとに速い減衰モードの同定を行っている。これは、全ての液体を通して初めての、記念碑的な成果である。

室温イオン液体は、複雑な内部構造を有する有機塩で構成されており、最も研究が進んでいるイミダゾリウム系では、陽イオンのリング部分にのみ正電荷が局在し、それに繋がる側鎖は電氣的に中性であること、特に液体表面においては、気体側に向かって表面垂直に配列していることが知られている。これに関連して、初期の表面張力波の研究では、表面電気二重層の存在およびその相転移が提案されている。しかし、本申請論文と米国グループのX線反射測定により、その結論が不満足な解析から生じた誤りであることが判明している。よって、本申請研究は、流体力学的側面のみならず、室温イオン液体の物性論的側面においても、今後の健全な研究発展の礎となったと言える。

以上より、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。