

氏 名	イゴール リチコフ Igor Rychkov
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2824 号
学位授与の日付	平 成 16 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 物 理 学 ・ 宇 宙 物 理 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Block Copolymers under Shear Flow (せん断流中におけるブロック共重合体)
論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 川 研 一 教 授 小 貫 明 助教授 瀬 戸 秀 紀

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文ではブロック共重合体の物理の基礎および最近における発展を総括し、その、溶媒（良、および貧溶媒の性質）中、せん断流下におけるマイクロ相分離の出現について、申請者が非平衡分子動力学（NEMD）計算によるコンピューターシミュレーションに基づいて博士後期課程在籍中に行った一連の研究結果をまとめている。

せん断流の下でのマイクロ相分離構造の出現は、非平衡定常状態における相転移現象として近年、実験理論両面から研究者の興味を集めている。ブロック型高分子については、せん断の程度を強めていくとラメラ相の配向がせん断の方向に対して平行から垂直へと相転移的に転移することがこれまで実験的に知られていた。しかしながら、この相転移はこれまでコンピューターシミュレーション上では再現されていなかった。本研究の目的はこのようなせん断流中の構造相転移を数値計算により再現することにより、そのメカニズムの微視的な描像を得ることにある。

申請者が行った非平衡分子動力学（NEMD）計算は、主に SLLOD 運動方程式や Symplectic 数値積分法など、最近発展してきた新しい数値計算の方法論を組み合わせたものである。数値計算の結果、まず、せん断流のない条件では高分子の構造がその濃度の増加と共に BCC ミセル、HEX シリンダー、gyroid、bicontinuous ネットワーク、ラメラの順の転移が見られた。これは流れのない場でのブロック型高分子溶融体のシミュレーションについて既に報告されている形態と一致している。本学位論文では、この BCC と HEX をせん断流にさらしてせん断の効果を確かめた。せん断の程度が強くなるのに応じて両系とも、互いにスライドする、配向面がせん断の方向に平行なラメラ構造、さらに、互いにスライドしない、配向面がせん断方向に垂直なラメラ構造へと段階的に相転移を起こすことが明らかにされた。また、溶媒の各ブロックへの親和性の差異が十分に強くないとこのような転移は起こらず、代わりに無秩序相から等方相への転移が起こることが示された。これらのことは、ブロック型高分子溶融体の平衡構造についての、Fredrickson の理論（1994）と定性的に対応している。

転移の物理的メカニズムを得るためにレオロジーと分子鎖の微視的構造の関係を議論した。溶液の流動性とせん断の強さの関係を調べたところ、せん断性が強まるとともに２段階の変化が見られた。これは、高分子の微視的な構造の変化に強く結びついていることが明らかとなった。すなわち、せん断の程度を大きくすると高分子鎖はまっすぐに伸びてせん断流の方向にそろっていくようになる。この秩序化は系の圧力を下げる働きをしている。

なお、論文の最終部分では、相転移ダイナミクスに関する理論的アプローチについて、Edwards のハミルトニアン、Landau-Ginzburg モデル、自己無撞着平均場近似、時間依存 Landau-Ginzburg 方程式などをとりあげ、本論文の主題と関連させて考察を行っている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本審査委員会は Igor Rychkov 氏の学位論文審査申請に基づき、去る 3 月 22 日、学位論文公聴会を催し、その結果を受けて本論文の審査を行った。本論文は申請者が本大学大学院博士後期課程在籍中に行った、せん断流中のブロック型共重合体

のマイクロ相分離構造に関するコンピューターシミュレーションに基づいた一連の理論的研究の結果をまとめたものである。

申請者は、非平衡分子動力学という新しい分野に精力的に取り組んで、従来、理論的な研究が殆どなされていなかった、「せん断流中のブロック型共重合体の構造相転移に関する数値シミュレーション」を包括的に行った。その手法は、SLLOD 運動方程式や Symplectic 数値積分法などの新しい計算手法を積極的に取り入れた先進的なものである。本論文では、ブロック高分子溶液の BCC 相と HEX 相をせん断流にさらしてせん断の効果を確認している。せん断の程度が強くなるのに応じて両系とも、互いにスライドする、配向面がせん断の方向に平行なラメラ構造、さらに、互いにスライドしない、配向面がせん断方向に垂直なラメラ構造へと段階的に相転移を起こすことが明らかにされている。また、溶媒の各ブロックへの親和性の差異が十分に強くないとこのような転移は起こらず、代わりに無秩序相から等方相への転移が起こることが明らかとなった。これらのことは、ブロック型高分子溶液の平衡構造についての、Fredrickson の理論 (1994) と定性的に対応している。とくに、「せん断の強さによって引き起こされるラメラ-ラメラ相転移」の存在をコンピューター上で明確に再現しており、これは新規性の高い研究となっている。せん断流を伴うシステムは、非平衡定常状態を達成する単純な物理系の一つとして近年理論的にも実験的にも重要度を増している。本論文で見出された粘弾性の変化は、せん断流から高分子鎖系へのエネルギー流入・散逸が増加しないような方向へと転移が進んだことを物語っている。この事は Prigogine のエントロピー生成最小化の仮説とも関係付けられる可能性のある興味深い結果である。論文の後半部では、ブロック型共重合体に関してこれまで積み重ねられてきた理論的方法の大綱についても簡潔且つ幅広くレビューされており、これは本論文に十分な説得力を与えている。

よって、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諮問を行った結果、合格と認めた。