

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 大橋 秀伯

本論文は、「ミクロな概念に基づいた新規自由体積理論の構築及び分子拡散性予測」と題し、分子衝突とランダムウォークの2つのミクロな分子移動の概念を自由体積理論へと実装した新しいモデルの構築、及び純成分系パラメータのみを用いた本モデルによる高分子系中の種々の分子の拡散性予測、に関する研究を纏めたもので6章より構成される。

第1章では、本研究の背景及び目的を述べている。最初に高分子中の分子拡散性が各種システムやデバイスの性能に影響を与える重要な工学物性であることを示し、次いで現在までに提案されてきた高分子系の拡散モデルのレビューを行っている。既往の化学工学モデルには高分子中における分子拡散性の予測モデルが存在せず、これはモデル中にミクロな描像を十分に含まない点に起因することを見出した。これを受けて本研究においては分子衝突・ランダムウォークという分子移動のミクロな描像をモデル中に導入することで、fitting parameter を含まず、純成分系パラメータのみを用いて混合物性としての高分子中の分子拡散性を予測できる新しいモデルの可能性を示した。

第2章では、本研究で導入したミクロな概念の提案を行っている。本研究では自由体積理論を基礎モデルとして選択しているが、レビューを通して高分子系においては自由体積理論が2つの未知パラメータを含むことを示した。本研究では高分子系中においても、単純液体中と同様に分子衝突・ランダムウォーク運動により分子が拡散することに注目し、これら2つのミクロな概念の2つの未知パラメータへの導入を試みた。まず隣接分子との分子衝突の概念に対応する分子周りに存在する自由空間「shell-like free volume」を定義し、これを1つ目の未知パラメータへと導入した。さらに「隣接自由体積孔へのランダムウォーク」の概念をもう一つの未知パラメータへと導入した。この結果、fitting parameter を用いずに純成分系パラメータのみを用いて、高分子系自由体積理論の2つの未知パラメータの算出が可能となった。

第3章では、第2章で提案したミクロな描像を自由体積理論に実装し、高分子を含む様々な2成分系・多成分系における実際の分子拡散性予測式の提案を行った。さらに提案した予測式と従来高分子系自由体積理論との比較を行い、本モデルが従来モデルのfitting parameter に物理的な意味づけを与えられることや、従来モデルは本モデルの特殊なケースとして説明されることを示し、本モデルが従来モデルよりも一般的なモデルとして理解されうることを示した。

第4章では、第3章で構築した予測式を用いて実際の分子拡散性を予測する

ために必要な3種の純成分系パラメータ：分子表面積・分子体積・自由体積の提案を行った。まず Ab initio 法よりも計算コストの小さな半経験的量子化学計算法を用い、低分子や高分子モノマーユニットに対する分子表面積を再現良く算出した。分子体積は、量子化学計算法と原子団寄与法の2種類の手法を用いて求め、両者には物理的な概念の差があることを示唆した。自由体積は純物質の粘弾性の実験値、及び分子体積を用いて求めることができるが、前述の2種の分子体積により2種類の自由体積が導出される。一方は従来の自由体積であり、その応用が原子団寄与法の適用範囲に限定されるのに対し、本研究では量子計算の分子体積を用いて、本モデルの予測精度を損なうことなく、様々な原子を含む分子や立体的な構造を含む分子など工学的に重要な複雑な分子に対しても適用可能な新しい自由体積の提案を行った。実際の予測計算を支援するために、様々な拡散分子・高分子に対する3種類のパラメータを表として示した。

第5章では、第3章で構築した予測式及び第4章で提案したパラメータシステムを用いて、実際の高分子系中の分子拡散性を予測し、本予測モデルの有効性に関する議論を行った。この結果、高分子を含む2成分系・多成分系中の双方において、気体分子から溶媒・溶質・オリゴマーまで、形状に関しても球形分子から扁平分子・鎖状分子に至るまでの多岐に渡る拡散分子の拡散性を本モデルによって予測できることを示した。本予測結果の妥当性から、高分子系中においても分子衝突・ランダムウォークにより分子の拡散が生じていることを強く示唆した。また本モデルの予測性能の限界についての考察を行い、自由体積理論自体が適用できない不均一な系や水素結合・ゲルネットワークなど分子衝突・ランダムウォーク以外の因子により拡散が阻害される系への適用は不可能であることを示した。そして本モデルと従来モデルの sensitive analysis から本モデルのパラメータ不確定性に対するロバストネスを示した。

第6章では、第2章から第5章の内容を総括すると同時に、高分子系中の分子拡散性予測を可能とするもう一つの手法、分子シミュレーションをレビューし、計算コスト・精度等の観点から、これに対する本研究のモデルの立場を明らかにした。また粘度やガラス転移挙動などの他の移動物性への適用、ランダムウォーク凍結効果や篩効果など他のミクロな描像を加えることによる、水素結合形成高分子系やゲルネットワーク系中における分子拡散性予測への適用など、ミクロな概念に基づく本モデルの、工学に対する更なる可能性を示唆した。

以上纏めると、本論文においてはミクロな分子衝突・ランダムウォークの概念から分子拡散現象を捉えることで、化学工学物性として重要な高分子中の種々の分子拡散性を fitting parameter を用いずに純物質物性のみを用いて予測する手段を初めて提供した。

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。