

| | |
|---------|--|
| 氏名 | 岩城貴史 |
| 学位の種類 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 理博第2730号 |
| 学位授与の日付 | 平成16年3月22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 | Study of The Effect of Small Ions in The Morphology of A Single Semiflexible Polyelectrolyte (荷電高分子単分子鎖の構造に対する塩の影響) |
| 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、荷電高分子鎖が作る不均一な静電場と溶液中の塩イオンとの相互作用により、荷電高分子鎖自体の高次構造にどのような影響を与えるかについて、主に理論モデルの解析を中心とした研究結果がまとめられている。

学位論文全体は主に三つの部分(第2～4節)に分けられる。一般に、高分子鎖は溶液環境に伴ってcoil-globule転移と呼ばれる体積相転移を示すことが知られている。第2節では、荷電高分子鎖のcoil相とglobule相、それぞれに対して、対イオンによる荷電高分子の電化中和が従うスケーリング則を調べた。中和後の荷電高分子鎖の静電エネルギーと対イオンの並進エントロピーのスケーリングからglobuleには並進エントロピーに由来する不安定性が存在しており、この不安定性は高温低塩濃度環境下で単一分子鎖内での相分離現象を引き起こすことを理論的に示した。第3節では実験的に知られる、別のタイプの分子鎖内相分離、即ち、高塩濃度側で出現する分子鎖内相分離について、そのメカニズムを議論した。この節ではcoilの自由エネルギーのスケーリングを主に議論した。coil-globule転移の途中で現れる自由エネルギーの障壁は塩濃度の増大とともに低くなること、その結果として系に存在する他の分子鎖内相分離の安定化要因が顕在化しうることを示した。そのような安定化要因の候補として第2ピリアル的な引力相互作用に由来するcoilの相互作用エネルギーを議論した。第4節では、荷電高分子バンドルに対する対イオン凝縮を議論した。対イオン凝縮に関しては直線状の荷電高分子鎖にするOosawa, Manningらの理論が有名である。この理論の基本的枠組を、高分子鎖の高次構造と関連させた理論はこれまでのところ知られていない。荷電高分子バンドルに対する対イオン凝縮は二つの注目すべき結果を導く。ひとつはイオン相関を直接的に取り入れなくても荷電高分子間に働く引力的な相互作用を導くこと、もうひとつは、coil-globule転移について、現在までに実験的に知られている定性的事実をほぼ全て再現できることである。多価対イオンによる荷電高分子鎖間の実効的引力の存在はバンドル構造の安定性を解明する基礎として最近集中的に研究されている問題であるが、このように幅広く実験と一致する理論はこれまでのところ報告されていない。

全体として、本研究では有塩の溶液における静電相互作用と並進エントロピーの競合が本質的に不均一な系、またはスケールでどのような現象を引き起こすのかを第一近似的に調べている。本研究では実験的検証の対象となる幾つかの定性的予測が試されており、今後の実験的研究に対して指針を与えるものとなっている。

論文審査の結果の要旨

本審査委員会は岩城貴史氏の学位論文審査申請に基づき、去る1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、有塩系における荷電高分子単分子鎖の高次構造の変化に関する一連の理論的研究の結果をまとめたものである。

有塩溶液の理論的研究は長い間、一様な溶液系を中心にして進められてきた。非一様なシステムにおける有塩溶液の挙動は、従来は必ずしも多くの研究者の注目を集めてきたとは言えないが、近年、ナノメートルオーダーのシステムへの注目の

高まりとともにその重要性を増してきたといえる。本学位論文では荷電高分子鎖のCoil-Globule転移を題材として、塩溶液と単分子鎖の高次構造の相関関係について研究した。各部分構造における有効電化のスケーリングと高次構造の関係、荷電高分子バンドルへの対イオン凝縮など、本論文の取り扱っている内容は理論的にも新規性が高く、かつ、応用範囲の広いものである。

本論文は理論モデルの解析を中心としてが、今後の実験研究へのつながりは明確であり、荷電高分子-Salt系の研究の相互的發展を期待させるに十分なものとなっている。モデルの解析は数値解析と数式解析を組み合わせしており、論理的にも矛盾なく、まとまったものとなっている。審査会ではモデルの妥当性に関するコメントがあったが、本論文が内包する実験研究との強い結びつきや、荷電系の理論的取り扱いに付随する本質的困難さかんがみると、本論文で採用したモデルは十分に一般性を保持したものとなっている。

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試問を行った結果、合格と認めた。