

氏名	田中千足 たなかちたる
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 553 号
学位授与の日付	昭和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	脂肪酸単分子膜への金属イオン吸着の統計力学的計算

論文調査委員 (主査) 教授 寺本 英 教授 大西俊一 教授 恒藤敏彦

論 文 内 容 の 要 旨

脂肪酸は水-空気界面で、親水基を水側、炭化水素鎖を空気側に向けた配位をとって単分子膜を形成する。脂肪酸単分子膜は界面化学の古典的な系として、また生体膜を構成する基本構造の系として数多くの実験的研究が行なわれている。脂肪酸単分子膜の性質を規定する基本的な過程である膜の電離および水中の金属イオンの吸着については多くの実験がなされているが、その理論的解析については簡単な熱力学的理論および単分子膜を一樣な荷電膜として電解質論的に取扱った Gouy の理論しかない。

申請者は、脂肪酸単分子膜の電離および金属イオン吸着についての統計力学的解析を行なっている。統計力学的モデルとして、申請者は脂肪酸単分子膜を、中性 (H)、電離 (O)、金属吸着 (M) の 3 状態をとり得る格子点からできた 2 次元 Ising 格子として考察している。そして、隣接格子点間相互作用としては O 格子点間のクーロン相互作用、H、M 格子間の双極子相互作用が取り入れられ、また遠隔 O 格子点間のクーロン相互作用および水相中イオンとの相互作用は遠距離の平均クーロン場によって考慮された。この平均クーロン場は、水相中イオンおよび膜により水相中に作られる電解質論的クーロン場が、膜上の平均クーロン場と連続につながるという条件から、自己無撞着的に決定される。

まず、1 価の金属イオン吸着に対する膜格子の統計は、近接クーロン、双極子および遠隔クーロン相互作用に対する三種の平均場を用いた Bethe 近似で解析され、また 2 価の金属イオン吸着に対しては、1 個の 2 価イオンが同時に 2 個の隣接格子点を占める効果を入れるために Kikuchi の方法を 3 状態 Ising 格子に拡張して用いている。このモデルによる計算の結果、O 格子点間のクーロン反発のために、O 格子点の数はすべての pH 領域で低くおさえられ、1 価金属の吸着は H 格子点と M 格子点が見かけ上単純な質量作用の法則で分配されるとして良く近似されることが示された。2 価金属の吸着の方向性によるエントロピー効果で膜の金属イオンに対する見かけの親和性が増大することが示された。また、鉛イオンの吸着については、これらの効果のほかに吸着イオン間の直接相互作用を導入することが必要であることが示され、熱エネルギー程度の弱い直接相互作用によって、イオン吸着が 1 次の相転移として生ずることが明らかにされた。この理論で、金属イオン吸着の pH 依存性は良く説明されるが、膜電位の pH 依存性に

対しては実験結果と重大な不一致点がある。このことは逆に金属イオン吸着に伴って膜構造の変化があることを示唆しているといつてよい。

論文審査の結果の要旨

水-空気界面に形成される脂肪酸の単分子膜は生体膜類似の基本構造をもったモデル系として、膜の電離および水中の金属イオンの吸着などについて多くの実験がなされてきた。しかし、理論的解析については、単分子膜を一様な荷電膜として電解質論的に取扱った簡単なものしかない。

申請者の論文はこの問題を統計力学の立場から解析した最初のものである。単分子膜を、中性(H)、電離(O)、金属吸着(M)の3状態をとり得る格子点からできた2次元のIsing格子として考察している。通常のIsing格子の場合に比して、この場合とくに問題がむつかしくなるのは、(1)3状態であることに加えて、隣接格子点間だけでなく、遠隔クーロン相互作用を考慮する必要があること、(2)水相中のイオンとの相互作用が重要である、ということだが、申請者はこれらの相互作用を平均クーロン場として考慮し、その平均場をいわゆる自己無撞着の方法によって決定している。1価金属イオンの吸着に対する膜格子の統計については、Bethe近似を用いて解析し、吸着が見かけ上単純な質量作用の法則に従うことを証明している。

つぎに、2価金属イオンについては、1個の金属イオンが同時に2個の隣接格子点を占めるために、その配置の統計が非常に取扱い困難な問題になるが、申請者はKikuchiの方法の拡張によってこの問題を克服している。得られた結果は、この吸着の配置によるエントロピー効果で、膜の金属イオンに対する見かけの親和性が増大することが明らかにされている。またとくに鉛のイオン吸着については、熱エネルギー程度の弱い直接相互作用によって、吸着が1次の相転移を示すことが示されている。

申請者の論文は、脂肪酸単分子膜の特性を統計力学の立場ではじめて解析したものとして、膜の化学物理の分野で今後の研究に示唆を与える重要な寄与であるといつてよい。また、この論文で駆使している統計力学的な手法、さらに問題点の洞察は、申請者がこの分野における秀れた研究能力を持っていることを示している。

よつて、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。