

Polyelectrolyteの分子内相分離

Intramolecular phase segregation in a polyelectrolyte

京大・理 坂上 貴洋

荷電高分子(polyelectrolyte)溶液に反対符号の多価イオンを添加していくと、ある敷居濃度以上加えたところで沈殿が生じる。高分子濃度が非常に希薄な場合には、単一の荷電高分子鎖の凝縮転移がおこる。

DNA凝縮転移(DNA condensation)はこの現象において最もよく研究されている一例であろう(DNAは3.4 Angstroms 毎に二つのリン酸基があり、水溶液中では、強く負に帯電した高分子鎖である)。蛍光顕微鏡による単分子観察により、多価カチオン添加によるDNA凝縮転移は個々の分子鎖レベルでは非常に大きな密度の跳びを伴う不連続転移であることが明らかにされた(図1)。しかし、注意深く観察すると転移点(C_0)付近で同一分子鎖内に凝縮部とコイル状の部分とが共存した状態(図2)が安定に存在することがしばしば見つかる。これはDNAと特定の多価カチオンのみに限られた現象ではなく、荷電高分子の凝縮転移にみられる一般的な性質であると期待され、物理化学的見地からのみならず、DNAの高次構造のコントロールにも関わり、生物学的にも興味深い問題である。ところが、通常高分子鎖の凝縮転移を論ずるときには、鎖全体の一様な膨張・収縮を考えるため、このような同一鎖上での不均一な構造は、最初から度外視されてきた。

今回は、DNAのような強帯電高分子鎖において上述のような分子鎖内相分離の生じるメカニズムについて、低分子イオン分布、高分子鎖の状態についての二状態近似を用い理論的に考察する。

得られた結果を基に、多価カチオンと共存する一価塩との荷電高分子への結合の競合により、適切な条件下では分子内相分離構造が平衡状態となることを示す。今回提案するシナリオは一見似た現象に見える貧溶媒環境下での荷電高分子の necklace構造^[1] (Rayleigh instabilityによる) とは、全く違うものである。

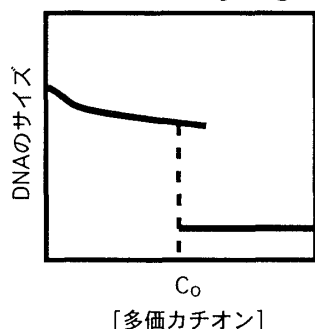


図1: DNA一分子の凝縮転移



図2: 分子鎖内相分離

[1] A. V. Dobrynin et al. *Macromolecules* **29**, 2974 (1996).