

審査の結果の要旨

氏名 山添康介

基板上に高密度に固定化された高分子電解質は高分子電解質ブラシと呼ばれ、水中で自発的に油汚れを清浄にする防汚性という機能などを付与できるため、新しい表面の高機能化手法として注目されている。また、高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式とブラシ表面の濡れ性との関係が先行研究で示唆されており、高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式を詳細に調べることは基礎ならびに応用の観点でも重要である。高分子電解質ブラシ中の水は、ナノメートルオーダーの間隔で密集している高分子鎖の間に存在するものを指し、赤外吸収分光などによって氷のように強化された水素結合の存在が示唆されている。一般に、ナノ空間内の水の水素結合様式は空間的な制約や電荷の影響を受ける。本研究では高分子電解質ブラシの種類、グラフト密度および対イオンの交換が水の水素結合様式に与える影響を軟X線発光分光という新しい分析手法で調べた。軟X線発光分光が水の水素結合に非常に敏感であるという特長を利用すれば、基礎化学の知見（電荷と水の水素結合様式との関係）や応用化学の知見（高機能表面を持つ材料開発の指針）が得られると期待される。

本論文では、上記の着想にもとづき、軟X線発光分光を用いて高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式を明らかにした結果が述べられている。これまで高分子ブラシ中の水に関する研究は、赤外吸収などの振動分光に限定されていた。また、厚さ 150nm の真空隔離膜（SiC）に高分子電解質ブラシを固定化する重合技術も本研究の中で進展した。さらに高分子電解質ブラシ中の水のみを観測する加湿の方法を確立し、高分子電解質ブラシ中の水の水素結合に関与する電子状態の観測に成功した。この結果は、軟X線発光分光による水の電子状態観測を、より汎用的な手法へと発展させるものと位置づけられる。

本論文は全9章からなる。第1章は水の水素結合様式に関する研究の歴史と高分子電解質ブラシについて概説した序論であり、第2章は本研究で用いるシンクロトロン放射光源についての詳細、第3章は本研究で用いる軟X線吸収・発光分光と原子間力顕微鏡についての詳細が述べられている。

第4章からが本研究で得られた結果と考察である。第4章では、カチオン性の高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式を軟X線吸収・発光分光によって調べたところ、室温においても氷のように4配位構造を取りつつ、歪んだ水素結合しているという結果が得られたこと、およびその解釈の方法について述べられている。

第5章はグラフト密度が高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式に与える効果について述べられている。異なる水素結合様式が出現し始めるグラフト密度の情報から、高

分子電解質ブラシ中の水が氷のような水素結合を形成する原因について、電場勾配の観点から考察した内容が述べられている。

第6章は対イオンが高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式ならびに表面構造に与える効果について述べられている。対イオンの交換に伴う高分子電解質ブラシ中の水の水素結合様式の変化を軟X線発光分光によってとらえた結果が記されている。また、対イオンの交換に伴う高分子電解質ブラシの表面構造の変化を周波数変調原子間力顕微鏡によって捉えた結果が述べられている。第7章では、双性イオン型ポリマーブラシ中の水の水素結合様式はカチオン性の高分子電解質ブラシと比較してバルク水に近いことが軟X線発光分光の結果をもとに示されている。第8章はこれらの結果を受けて、高分子電解質ブラシの濡れ性と水の水素結合様式の関係について総合的な議論を行っており、第9章でまとめと今後の展望について述べられている。

なお、本論文の第4章ならびに第5章は、檜垣 勇次（九州大学）、犬塚 仁浩（九州大学）、宮脇 淳（東京大学）、崔 嚙涛（東京大学）、高原 淳（九州大学）、原田 慈久（東京大学）各氏との共同研究、第6章は、檜垣 勇次（九州大学）、犬塚 仁浩（九州大学）、稲田 なつみ（金沢大学）、宮澤 佳甫（金沢大学）、宮脇 淳（東京大学）、崔 嚙涛（東京大学）、福岡 剛士（金沢大学）、高原 淳（九州大学）、原田 慈久（東京大学）各氏との共同研究、第7章および第8章は、檜垣 勇次（九州大学）、坂巻 達記（九州大学）、犬塚 仁浩（九州大学）、宮脇 淳（東京大学）、崔 嚙涛（東京大学）、高原 淳（九州大学）、原田 慈久（東京大学）各氏との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって分析及び考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上から、本論文は、軟X線発光分光の発展に貢献するとともに、高分子電解質ブラシの発現する機能に深く関わる水の水素結合様式の解明に寄与するものである。したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上1956字