

§. 1 はじめに

本講演では、高分子および界面活性剤（サーファクタント）からなる系についての最近の理論的研究と計算機実験についてのレビューを行い、あわせて界面活性剤を含む2成分混合系の秩序化過程に対して我々が現在行っている計算機実験についての紹介を行った。

界面活性剤は、界面に吸着することにより界面張力エネルギーを低下させ、界面を安定化させる役割を果たす分子であり、通常、親水性の頭部と炭化水素の鎖よりなる親油性の尾部からなる。代表的な例は石鹼分子であり、石鹼水の中では石鹼分子は水と油の界面上に頭部を水側、尾部を油側に向けて整列し単分子膜を形成する。適当な条件下では、界面張力がほぼ0になることがあり、界面はマイクロなスケールで非常にランダムな構造をとるようになる。これは、熱力学的に安定な相を形成し、マイクロ・エマルジョンと呼ばれる。また、界面活性剤が重要な役割を果たす他の例として生体膜があげられる。生体膜は、リン脂質分子が頭部を外側、尾部を内側に向けて整列した2重層構造により形成されている。これら界面活性剤が吸着した界面の性質は、2成分混合流体中の単純な2相界面のもつ性質とは異なる面を持っており、最近20年間に活発に研究されてきた問題である。以下では、膜の力学モデルおよびマイクロ・エマルジョンの熱・統計力学モデルについて、最近の研究を簡単に紹介する。

§. 2 膜の力学モデルと計算機実験

この節では、生体膜や高分子の吸着した界面などの膜を厚みのない2次元面とみなして、界面の幾何学的性質により表現された自由エネルギーのモデルを用いた扱いについて紹介する。

生体膜の代表的例としては赤血球をあげることができる。赤血球はよく知られているように球状の閉じた膜であるが、環境に応じて球状になったり、両側のへこんだ偏平な構造（biconcave）をとったりする。1973年にHelfrichは、生体膜の界面エネルギーを記述するモデルとして、次のモデルを提唱した[1]。

$$H = \int d\mathbf{a} \left[\sigma_0 + \frac{\kappa}{2} (H - H_0)^2 + \bar{\kappa} K \right] \quad (2.1)$$

ここに、 da は界面の面素、 σ_0 は単位面積あたりの界面張力エネルギーである。H、K はそれぞれ平均曲率、ガウス曲率を表しており、界面の2つの主曲率半径 R_1 、 R_2 を用いてつぎのように表される。

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad K = \frac{1}{R_1 R_2} \quad (2. 2)$$

また(2. 1)において、係数 κ と $\bar{\kappa}$ は界面の曲げに対する弾性定数、 H_0 は自発曲率を表す。ここで、(2. 2)の界面エネルギーの表式には、生体膜が脂質2重層によって形成されているという事実は使われておらず、高分子の吸着した界面の非常に一般的な記述になっていることに注意されたい。平均曲率Hを含む項は界面の曲げに対する弾性、ガウス曲率Kを含む項は界面のトポロジー(球状か、ドーナツのように穴が開いているか、など)を規定している。

界面の平衡構造を求める問題は、(2. 1)式の界面エネルギーを最小化する問題に帰着される(温度 $T=0$ に相当する)。Deuling と Helfrich は数値計算によりこの界面の平衡構造を求め、赤血球の示す構造を再現することに成功した[2]。また、熱揺らぎの効果を含めた有限温度での構造は、1987年に Leibler らによって、モンテ・カルロ法を用いて調べられた[3]。

このように、Helfrichによって与えられた(2. 1)の界面エネルギーの表式は生体膜を定性的に正しく記述するモデルであることが示されたわけであるが、最近になってこのモデルに対する補正が議論され始めた。

その一つは、熱揺らぎによる弾性定数 κ の繰り込みについてである。熱揺らぎの存在しない場合の弾性定数を κ_0 とするとき、有限温度においては熱揺らぎにより界面が波うつ効果のために実効的な弾性定数は

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa_0 - \frac{3T}{4\pi} \ln \left(\frac{q_{\text{max}}}{q_{\text{min}}} \right) \quad (2. 3)$$

のように減少することが示された[4, 5, 6]。ここに、 q_{max} および q_{min} はそれぞれ、熱揺らぎによる界面の波うちのモードの最大及び最小波数である。

界面エネルギー(2. 1)に対するいま一つの補正は、界面状の界面活性剤分子の面密度の影響についてである。界面活性剤分子の吸着した界面の弾性は、界面活性剤分子同士の相互作用及び立体障害に起因するため、弾性定数は界面活性剤の面密度に依存するはずである。この問題は、ごく最近になって、Milnerらによって、高分子の植え込まれた界面(grafted polymer surface)に対して研究された[7, 8, 9]。溶媒が存在しない場合には、植え込まれた高分子は熔融状態にあり、界面に垂直方向のモノマー密度はステップ関数的に分布する(melt case)。一方で、適度な良溶媒中に浸されている場合には、モノマー濃度は界面からの距離の2次関数になる(moderate density case)[7, 8]。この性質を用いて、MilnerとWittenは、界面上の高分子の面密度 σ と弾性定数 κ 、 $\bar{\kappa}$ の間

に次の関係を見いだした。

$$\kappa, \bar{\kappa} \sim N^3 \sigma^5 \quad (\text{melt case}) \quad (2.4a)$$

$$\kappa, \bar{\kappa} \sim N^3 \sigma^{7/3} \quad (\text{moderate density case}) \quad (2.4b)$$

高分子吸着界面の平衡特性や動力学を定量的に正しく扱おうとする場合、これらの補正を取り入れたモデルを用いることが必要であろう。

§. 3 マイクロ・エマルジョンの熱・統計力学モデル

マイクロ・エマルジョンは、水-油-界面活性剤の3成分溶液に生じる熱力学的な安定相であり、そこでは界面張力はほぼ0にまで減少される。界面活性剤が豊富に存在すれば、界面張力が極端に小さいため界面はメソ・スコピックなレベル(100 Å程度)で非常に入り組んだ構造をとる。水、油の一方が他方に比べて少ない場合にはミセル(micelle)と呼ばれる球状のドメインが形成され、水と油が同程度存在するときには水のドメインと油のドメインが互いに入り組んだバイ・コンティニュアス(bicontinuous)相が形成される。

マイクロ・エマルジョンの熱力学モデルの先駆的なものとしては、1961年のSchulmanのモデルをあげることができる[10]。Schulmanは、マイクロ・エマルジョンを特徴づけるものとして界面に注目し、次のような系の自由エネルギーFの形を仮定した；

$$F = F_{\text{bulk}} + \sigma_0 A + n_s G(\Sigma) \quad (3.1)$$

ここに、 F_{bulk} は界面以外の水または油の一樣相の自由エネルギー、 σ_0 は界面活性剤が吸着していないときの水-油界面の単位面積当りの界面張力エネルギー、 A は界面の総面積、 n_s は界面活性剤の分子数、 $\Sigma = A/n_s$ は界面活性剤1分子当りの界面積、 G は界面自由エネルギーであり2次元理想気体を仮定する。平衡条件は、(3.1)を用いて

$$0 = \frac{dF}{d\Sigma} = n_s (\sigma_0 - \Pi) \quad (3.2)$$

となる。ここに、 $\Pi = -\partial G/\partial \Sigma$ は吸着界面活性剤のつくる2次元気体の表面張力であり、(3.2)はこれが水-油の表面張力を打ち消して、実質的に表面張力が0になることを示している(Schulman条件)。

このSchulmanの理論には、

- 1) 界面のランダムネスからくるエントロピーの効果。
- 2) 長距離 ($\geq 100 \text{ \AA}$) での界面の曲げの効果。

の2点が考慮されていない。第一の効果を取り入れたモデルは、Talmon と Pragerによって始められ [11]、Widom のLattice モデルへと発展した [12]。Widom は、系を一辺が ξ (ξ は未知の定数であり、系の自由エネルギーを最小にするように決められる。) の立方格子に分割し、この格子系に対して次の仮定をおいた。

- 1) 一辺 ξ の立方体からなる各セルは、水または油で満たされている。
- 2) 界面活性剤は水-油の界面上にのみ存在する。

仮定1) より、セルの大きさ ξ は、系の相関距離に対応することがわかるであろう。マイクロ・エマルジョン相においては、 ξ は分子スケールに比べて十分大きな距離をとることになる。Widom は、これらの仮定にもとずいて系の自由エネルギー F を書き下し、その F を最小化する相関距離 ξ を求めた。また、 F の共通接線を求めることにより、現実系で見いだされる2相共存(純粹の水+マイクロ・エマルジョン、純粹の油+マイクロ・エマルジョン、純粹の水+純粹の油)及び3相共存状態(純粹の水+純粹の油+マイクロ・エマルジョン)を記述することに成功した

Widom の理論は、水-油-界面活性剤系の相図を定性的に正しく再現するモデルとして最初のものであるが、その後多くの格子モデルが提案され、改良が加えられてきた [13-18]。これらの格子モデルを用いたアプローチとは別に、分子的な視点からマイクロ・エマルジョンを研究した例として、Larsonらのモンテ・カルロ・シミュレーションがある [19, 20]。Larsonらは、水および油を2次元正方格子上をrandom walk する分子とみなし、さらに界面活性剤分子を複数の水分子と同じユニットと複数の油分子と同じユニットが線状につながった鎖としてモデル化した。そして、水-水、油-油、水-油の各ユニット間の相互作用の強さを与えて、モンテ・カルロ・シミュレーションを行った。ダイナミクスとしては、1) 水分子と油分子の位置の置換、2) 界面活性剤分子のねじれ(界面活性剤分子中の1つのユニットと隣接する水または油分子との位置の置換)、3) 界面活性剤分子のレプテーション、の三種のモードを許した。シミュレーションから得られた系のスナップショットは、界面活性剤の吸着した非常に凹凸の激しい界面が形成されていることを示した。さらに、シミュレーションのデータより系の自由エネルギーが計算され、現実系に相当する2相共存状態の存在が示された。

最後に、現在我々が取り組んでいる計算機実験について紹介しよう [21]。ここまでに紹介してきた理論および計算機実験は、すべてマイクロ・エマルジョンの平衡特性に注目したものであり、動力学、特にパターン形成過程を扱った研究はまったくなされていない。そこで、我々は水-油-界面活性剤系の動力学モデルを提唱し、そのモデルにもとずいて計算機実験を行っている。我々のモデルにおいては、水と油は連続場で表現され、一方で界面活性剤分子は離散的な分子

として扱われる。系の動力学は、いわゆる時間依存ギンツブルク・ランダウ・モデルを仮定することにより導入される。水と油の連続場の運動方程式はセル・ダイナミクスの方法、界面活性剤分子の運動方程式は分子動力学法を用いて積分される。我々はこの計算機実験により、ミセルおよびバイ・コンティニユアス相が再現され、パターン形成過程の動力学的性質が調べられた。詳しくは、文献を参照されたい [21]。

§. 4 結語

ここまでに見てきたように、界面活性剤の吸着した界面は複雑で多様な振舞いを示す。それらの現象に対する多くの理論と計算機実験によるアプローチによって、最近20年間に我々の理解は、特に平衡特性に関して飛躍的に増大した。しかしながら、動的性質に関しては多くの未知の問題がまだまだ残されており、今後の発展が期待される。

数々の有益な助言を与えてくださった川崎恭治教授、関本謙氏および研究室の諸氏に感謝します。

参考文献

- 1) W. Helfrich: "Elastic Properties of Lipid Bilayers: Theory and Possible Experiments", *Z. Naturforsch.*, 28c (1973) 693.
- 2) H. J. Deuling and W. Helfrich: "Red Blood Cell Shapes as Explained on the Basis of Curvature Elasticity", *Biophys. J.* 16 (1976) 861.
- 3) S. Leibler, R.R.P. Singh and M.E. Fisher; "Thermodynamic Behavior of Two-Dimensional Vesicles", *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1989.
- 4) W. Helfrich; "Effect of Thermal Undulations on the Rigidity of Fluid Membranes and Interfaces", *J. Physique* 46 (1985) 1263.
- 5) L. Peliti and S. Leibler; "Effects of Thermal Fluctuations on Systems with Small Surface Tension", *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 1690.
- 6) H. Kleinert; "Thermal Softening of Curvature Elasticity in Membranes" *Phys. Lett.* 114A (1986) 263.
- 7) S.T. Milner, T.A. Witten and M.E. Cates; "A Parabolic Density Profile for Grafted Polymers", *Europhys. Lett.* 5 (1988) 413.
- 8) S.T. Milner, T.A. Witten and M.E. Cates; "Theory of the Grafted Polymer Brush", *Macromolecules* 21 (1988) 2610.

- 9) S. T. Milner and T. A. Witten; "Bending Moduli of Polimeric Surfactant Interfaces", J. Phys. France 49 (1988) 1951.
- 10) P. G. De Gennes and C. Taupin; "Microemulsions and the Flexibility of Oil/Water Interfaces", J. Phys. Chem. 86 (1982) 2294.
- 11) Y. Talmon and S. Prager; "Statistical Mechanics of Microemulsions", Nature 267 (1977) 333.
- 12) B. Widom; "A Model Microemulsion", J. Chem. Phys. 81 (1984) 1030.
- 13) B. Widom; "Lattice Model of Microemulsion", J. Chem. Phys. 84 (1986) 6943.
- 14) K. Chen, C. Ebner, C. Jayaprakash and R. Pandit; "Micro-Emulsion in Oil-Water-Surfactant Mixtures: an Ising Lattice Gas Model", J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 1361.
- 15) K. Chen, C. Ebner, C. Jayaprakash and R. Pandit; "Microemulsion in Oil-Water-Surfactant Mixtures: Systematics of a Lattice-Gas Model", Phys. Rev. A38 (1988) 6240.
- 16) S. A. Safran, D. Roux, M. E. Cates and D. Andelman; "Origin of Middle-Phase Microemulsions", Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 491.
- 17) D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux and S. A. Safran; "Structure and Phase Equilibria of Microemulsions", J. Chem. Phys. 87 (1987) 7229.
- 18) S. T. Milner, S. A. Safran, D. Andelman, M. E. Cates and D. Roux; "Correlation and Structure Factor of Bicontinuous Microemulsions", J. Phys. France 49 (1988) 1065.
- 19) R. G. Larson, L. E. Scriven and H. T. Davis; "Monte Carlo Simulation of Model Amphiphilic-Oil-Water Systems", J. Chem. Phys. 83 (1985) 2411.
- 20) R. G. Larson, "Monte Carlo Lattice Simulation of Amphiphilic Systems in Two and Three Dimensions", J. Chem. Phys. 89 (1988) 1642.
- 21) T. Kawakatsu and K. Kawasaki; "Pattern Formation Processes in Binary Mixtures with Surfactants", to be published in "Proceedings of the Yamada Conference on Strongly Coupled Plasma Physics" ed. by S. Ichimaru (Elsevier Science Publishers).