水、油、surfactant　3成分系のパターン形成のダイナミクス

九大　理　　川勝　年洋、　川崎　恭治

§．1　序

水と油はその化学的性質の違いによって、互いに混ざりあうことなく2相に分離し界面を形成する。界面活性剤（surfactant）分子は、1つの分子の中に、頭（head）と呼ばれる電気双極子を有する親水基と、尾（tail）と呼ばれる炭化水素の鎖からなる親油基の2つの部分を合わせ持つ両親媒性分子である。水－油の系に界面活性剤分子を加えると、界面活性剤分子は頭部と尾部をそれぞれ水側と油側に向けて、水－油の界面上に整列する。ある種の条件下では、界面活性剤分子の介在により水－油の界面の界面張力エネルギーは著しく低下し、界面はミクロなスケール（１００Åの程度）で複雑な構造をとりえる。この状態は熱力学的に安定な相を形成し、マイクロエマルジョン（microemulsion）相と呼ばれる。界面活性剤分子の体積分率が大きい場合、種々の中間相が出現する。水に比べて油の体積分率が小さいときには、界面活性剤分子は頭部を外に向けてその内部に油を閉じ込めたミセル（micelle）という液滴を形成する。逆に、水の体積分率が小さいときには、界面活性剤分子は尾部を外に向けて水を包み込んだ逆ミセル（inverted micelle）を形成する。これら2者の中間で、油と水の体積分率が同程度の場合には、油、水のそれぞれの領域がともにパーコレイトしたバイ・コンティニュアス（bicontinuous）な状態となる［1］。

以下では、水－油－界面活性剤の混合系における秩序化過程のダイナミクスを調べる目的で系のモデル化を行い、そのモデルにもとづいた計算機実験の結果について述べる。

§．2　モデル

界面活性剤分子の特徴は、1つの分子中に親水基と親油基の2つが共存する点にある。これに対して、水分子は親水基のみからなる分子であり、油分子は親油基のみからなる分子であると見なせる。これらの親水基および親油基の間の実効的な相互作用は、同種間に引力、異種間には斥力となる（親水基間の引力相互作用と親油基間の引力相互作用はまったく異なった機構に由来している）。すなわち、頭部は親水性であるため水分子を近づけ油分子を遠ざける。逆に尾部には親油性があるため油分子を近づけ水分子を遠ざける。

このような界面活性剤分子の性質を表現するために、両端に親水基と親油基がそれぞれ取り付けられた長さℓの剛体棒を用いて界面活性剤分子をモデル化する。さらに、水と油の分子は界面活性剤分子に比べて小さいと仮定して、水、油は連続的に分布する親水性および親油性を持った媒質として表現する。親水基および

親油基の間の相互作用の具体的な形を与えれば、このようなモデル系の自由エネルギーを計算することができる。

簡単のために、次の仮定をおく。

1）水と油は非圧縮性とし、界面活性剤分子の排除体積は無視する。

2）界面活性剤分子の頭部と尾部が対等である場合を考える。同様に、水と油も対等であるとする。

3）界面活性剤分子の大きさℓは相互作用の範囲に比べて小さいとし、$\ell \to 0$の極限を考える。すなわち、界面活性剤分子は方向性のみをもち、大きさのない双極子で近似する。

仮定1）により、水－油の場はスカラー場　$X(\mathbf{r}) = \rho_w(\mathbf{r}) - \rho_o(\mathbf{r})$を用いて記述される。ここに、$\rho_w(\mathbf{r})$、$\rho_o(\mathbf{r})$は水および油の濃度である。仮定2）により、親水基－親水基相互作用と親油基－親油基相互作用は同一の引力相互作用ポテンシャル$\phi(r)$（球対称ポテンシャルを仮定する）で記述される。また、親水基と親油基の斥力相互作用を$\psi(r)$とする。これらの仮定のもとで系の全自由エネルギーを書き下し、仮定3）に従って双極子極限をとれば、系の全自由エネルギーFは以下のようになる。

$$F = F_{XX} + F_{XS} + F_{SS} \tag{1}$$

$$F_{XX} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} D_X (\nabla X)^2 + f_0(X) \right] \tag{2}$$

$$F_{XS} = \mu_S N_S + a \sum_i \int d\mathbf{r}\, V_-(r)\, \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \nabla X(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i) \tag{3}$$

$$F_{SS} = b \sum_{i<j} \left[V_+(r_{ij}) + c\,(\mathbf{s}^-_{ij}\,\mathbf{s}^-_{ij}) : \nabla\nabla\phi(r_{ij}) + c\,(\mathbf{s}^+_{ij}\,\mathbf{s}^+_{ij}) : \nabla\nabla\psi(r_{ij}) \right] \tag{4}$$

ただし、　$V_\pm(r) = \phi(r) \pm \psi(r)$

$$\mathbf{s}^\pm_{ij} = \hat{\mathbf{s}}_i \pm \hat{\mathbf{s}}_j \quad 、\quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| 、\quad r = |\mathbf{r}|$$

$\hat{\mathbf{s}}_i$ 、$\mathbf{r}_i$ ：i番目の界面活性剤分子の方向を示す単位ベクトルおよび位置ベクトル

また、N_sとμ_sは界面活性剤分子の全粒子数および化学ポテンシャル、D_x、a、b、cは定数である。（2）～（4）式において、F_{xx}、F_{xs}、F_{ss}はそれぞれ、界面活性剤分子のないときの水－油2成分混合液の自由エネルギー、界面活性剤分子と水・油との相互作用自由エネルギー、界面活性剤どうしの相互作用自由エ

ネルギーである。水－油の場X（r）の自由エネルギーF$_{xx}$としては、（2）式のような2相分離を表現するギンツブルク・ランダウ型自由エネルギーを仮定した。ここに、f_0（X）は2つの安定点を持つポテンシャルであり、また流体効果は無視した。（3）式において、界面活性剤分子は水・油の場X（r）の勾配と結合しており、界面活性剤分子が水と油の界面位置を好むことを表している。

§．3　計算機実験

前節で与えたモデル系の時間発展を計算機を用いて追跡する。系は2次元として、場X（r）に対してはセル・ダイナミクスの方法［2］、界面活性剤分子の位置r_iと方向$\hat{s}_i$に対しては分子動力学法［3］を用いる。ただし、界面活性剤分子の運動は水・油の粘性のために過減衰であるとした。相互作用ポテンシャルの選択は結果に対して重大な影響を持つが、なるべく単純な関数型のものを使用することとし、1例としてφ（r）としては1つの安定な平衡粒子間距離をもつモース型のポテンシャル、ψ（r）には指数減衰関数を選んだ。

初期状態として系内に水・油・界面活性剤分子が均一に混ざった状態をとり、この状態からの秩序化過程を調べた。初期の水と油の体積の比率によって、ミセルあるいはバイ・コンティニュアスなドメイン構造が形成される。図1a）は、水・油の体積分率が1：1のときのバイ・コンティニュアスなドメインの成長、図1b）は体積分率1：3の場合のミセル形成の過程を示している。この例では、30×30のセルと500個の界面活性剤分子を用いた。図で、白い領域が油、網掛けの領域が水、そしてそれら2種の領域の界面に存在する小さい点の1つ1つが界面活性剤分子を表している。これらは、急冷された合金系の2相分離におけるスピノーダル分解および核形成と成長の過程にそれぞれ対応するものである。

合金系の界面ダイナミクスとの相違点は、界面上に界面活性剤分子が存在することにある。この点を調べるために、系の構造関数を計算し特徴波数（平均波数）の時間変化を求めた。図1のa）、b）それぞれに対する特徴波数の変化を両対数表示で図2のa）、b）に示す。バイ・コンティニュアスの場合（a）には、時間べきは初期の過渡的な　－0．2　の値をへて保存系に特徴的な　－1／3へと移行している。一方で、ミセル形成の場合（b）には、ドメインの成長はずっと遅く、成長は凍結されたかのように見える。これは、ミセルの周囲に存在する界面活性剤分子間に働く引力または斥力のために、界面面積の変化が阻まれることに起因すると考えられる。このことから、水・油の界面上での界面活性剤分子の流れおよび拡散の過程はパターン形成過程のダイナミクスに重大な影響を及ぼしていることが想像される。

§．4　結語

本稿では、粒子系と連続場を用いた水・油・界面活性剤分子の3成分系におけるパターン形成過程をモデル化について述べた。現段階では、モデルにはいくつかの問題点がある相互作用ポテンシャルの選択はその1つである。現実系におい

て界面に吸着した界面活性剤分子は単分子膜を形成するが、図１に示される我々のモデル系ではそうなっていない。この問題点は相互作用関数の改良により解決できると考えられる。そのほか、モデルに取り入れていない効果で重要なものとしては、流体効果および３次元の効果があげられる。これらの点についても、現在考察中である。

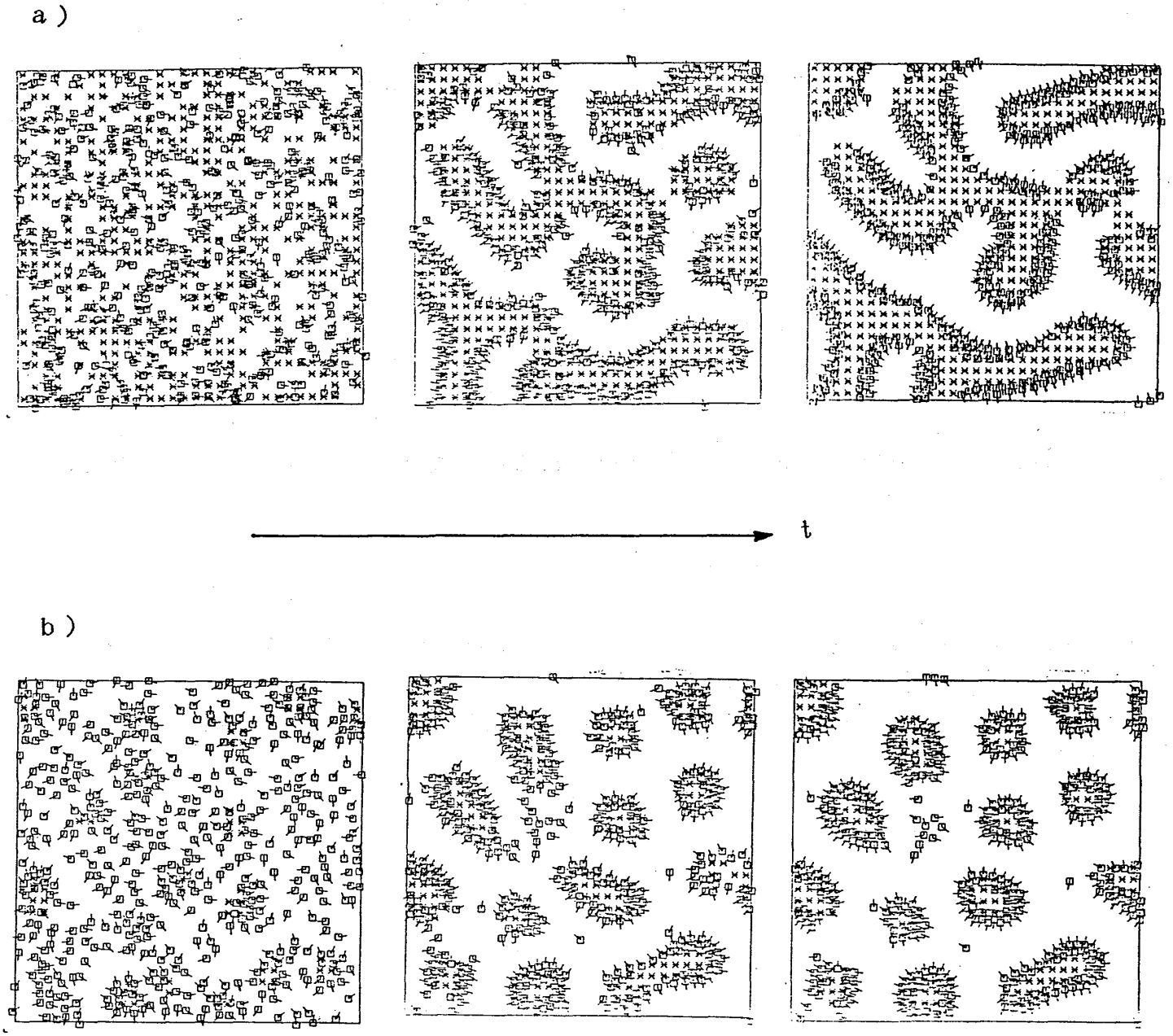

図１　水、油、界面活性剤分子が一様に混ざった状態からのパターン形成過程。水と油の体積比は、ａ）では１：１、ｂ）では１：３。

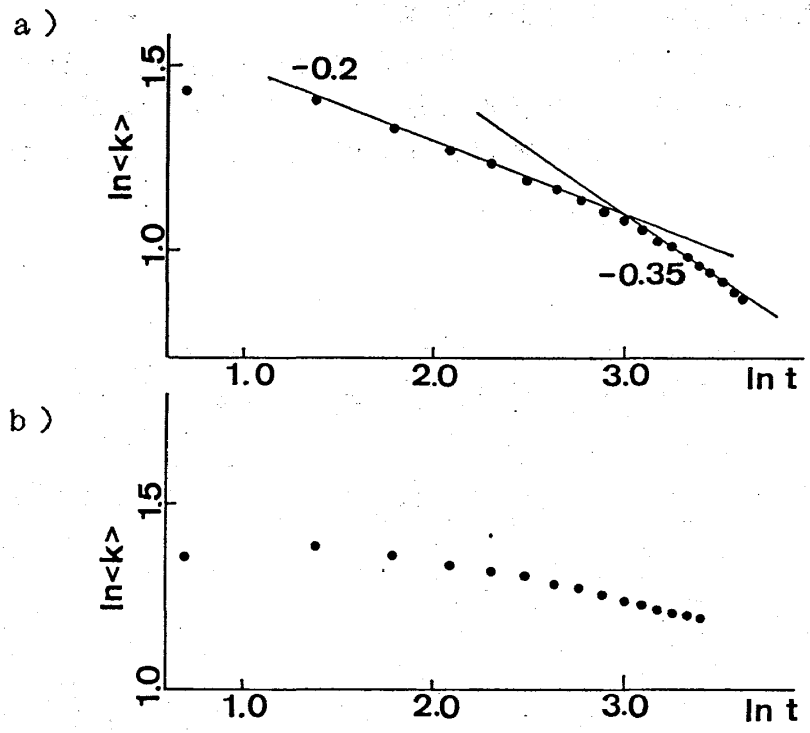

図２　構造関数から計算された平均波数の時間変化。パラメタは図１と同じ。

参考文献

1) P.G.De Gennes and C.Taupin : J. Phys. Chem. 86 (1982) 2294.
2) Y.Oono and S.Puri : Phys. Rev. A38 (1988) 434.
3) M.P.Allen and D.J.Tildesley : Computer Simulation of Liquids (Oxford, 1987).