

結合性のアプローチによるマイクロエマルジョンのトポロジカル転移

東工大理 上野陽太郎

マイクロエマルジョン (ME) は単一相であるが、双連続相と単連続相に分けられる¹⁾。我々の興味は2つある。1つは、MEの2相間のトポロジカルな転移が熱力学的か幾何学的であるか。もう1つは、その転移の境界が周辺の相境界とどう接続するかである。

我々はこの問題を1つの格子モデルで考え (§1)，先ず界面活性剤分子間の相互作用を無視した場合を調べる (§2)。[その結果、相互作用が必要であることが判明する。] §3では膜上と膜外の相互作用を考慮した系を定式化した後に、膜面積を変数として導入し、現象論的に調べる。[その結果、図1の臨界点CとC'に関する相転移が定性的に得られる。] 結合性のアプローチ²⁾についての具体的な式や説明は省き、最後にまとめて説明する。

§1. 格子モデル

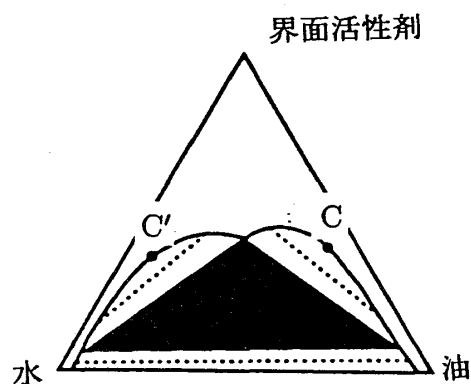
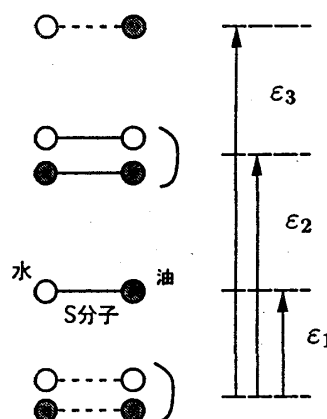
水と油は各格子点 ($\sigma_i = \pm 1$) に、界面活性剤 (以下、S分子と呼ぶ) は頭尾の区別なく、最隣接格子点間 ($\tau_{ij} = 1$; $\tau_{ij} = 0$ は不在) に存在するとする。水と油は成分比を除いて対称とする。図2は、S分子間の相互作用を除いた、最隣接間相互作用のエネルギー準位で、水同士、油同士のエネルギーを基準にしている。

以下では、 $\varepsilon_3 = \infty$, $\infty > \varepsilon_2 > \varepsilon_1 > 0$ として $T > \varepsilon_1$ とする。 $\hat{\sigma}_{ij} = \frac{1}{2}|\sigma_i - \sigma_j| = 0, 1$ とすれば、 $\varepsilon_3 = \infty$ のため、反平行スピン ($\hat{\sigma}_{ij} = 1$) はS分子なしに存在できない。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \varepsilon_1 \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_{ij} \tau_{ij} + \varepsilon_2 \sum_{\langle ij \rangle} (1 - \hat{\sigma}_{ij}) \tau_{ij} - H \sum_i \sigma_i - \mu \sum_{\langle ij \rangle} \tau_{ij} \\ & - \sum_{\langle ij, \underline{ij} \rangle} (k_1(ij, \underline{ij}) + k_2(ij, \underline{ij})) \hat{\sigma}_{ij} \hat{\sigma}_{\underline{ij}} \tau_{ij} \tau_{\underline{ij}} \end{aligned} \quad (1.1)$$

最後の項はS分子同士が膜上で結合し、また膜間の結合を与える ($k_1, k_2 > 0$)。詳しい説明は§3で行う。

以下、圧力と温度 T を一定にし、S分子と水分子の化学ポテンシャル、即ち、 μ と H を変数とする。

図1. p, T 一定での相図 (上部は省略)図2. 相互作用エネルギー準位 ($k_1 = k_2 = 0$ の場合)

§2. 界面活性剤の分子間相互作用を無視する場合

$k_1 = k_2 = 0$ の場合には, 異なったボンドにある S 分子の変数 τ_{ij} は互いに独立だから, 分配関数の中で和をとることができる. $V(\hat{\sigma}, \tau) = (\varepsilon_1 - \mu)\hat{\sigma}\tau + (\varepsilon_2 - \mu)(1 - \hat{\sigma})\tau$ とすれば,

$$\begin{aligned} Z_0(\mu, H) &= \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(\beta H \sum_i \sigma_i) \prod_{\langle ij \rangle} \left[\sum_{\tau_{ij}=0,1} \exp[-\beta V(\hat{\sigma}_{ij}, \tau_{ij})] \right] \\ &= C \sum_{\{\sigma_i\}} \exp[\beta(H \sum_i \sigma_i - 2K \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_{ij})] \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここで,

$$e^{-\beta K} \equiv e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} / (1 + e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)}). \quad (2.2)$$

$\hat{\sigma}_{ij} = \frac{1}{2}(1 - \sigma_i \sigma_j)$ であるから, この系は相互作用 K の Ising モデルに等しい. $H = 0$ の場合には, $K(T, \mu)/T = \varepsilon_1/T^*$ とおけば, T 一定での μ の変化は新しい温度 $T^*(T, \mu)$ の変化と見なせるので, 今までの Ising モデルの結果が利用できる. $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 > T$ ならば, $\mu \rightarrow$ 大のとき $T^* \rightarrow$ 大となる.

Ising モデルの反平行スピン対 $\hat{\sigma}_{ij} = 1$ は破れ目のない面を構成しているが, それが S 分子による膜に相当する. 結合性のアプローチによれば, Ising モデルの $\hat{\sigma}_{ij} = 1$ は非結合であるが, これは本来 ME の位相空間に制限をつけて得られたものだから, 物理的結合の意味をもち得る.

$\hat{\sigma}_{ij} = 1$ の浸透問題は $\hat{\sigma}_{ij} = 0$ のクラスターの浸透問題と同じであるから, 後者についてよく研究された $H = 0$ での結果³⁾を使えば, $T^* > 0.96T_c^*(\equiv T_p^*)$ で膜の浸透が生じている. ここで, T_c^* は Ising モデルの臨界温度である. 図 3 は, この結果を $m = \frac{1}{2}(1 + \langle \sigma_i \rangle)$ と T^* (あるいは μ) で表したものである. 共存領域外の XY と X'Y' の内側では, 膜の浸透が存在する双連続相である. 共存領域中の水と油は相分離するが, しかし, XX' より高温側では分離した水優勢と油優勢の相も共に双連続性を維持している. これらの結果と実験事実 (図 1) との差が, S 分子間の相互作用によるものと理解される. 即ち, S 分子が自発的に膜を造ろうとするために, C や C' の相転移が生じると推測される.

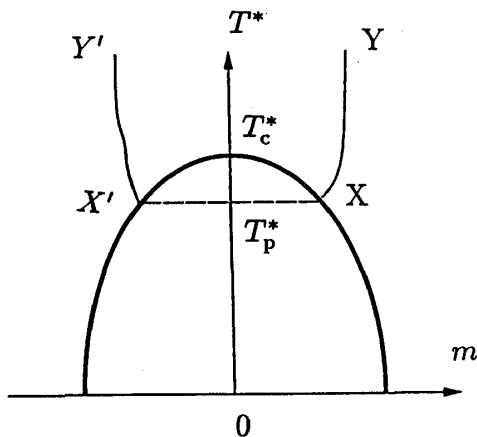


図 3. $k_1 = k_2 = 0$ の場合の相図

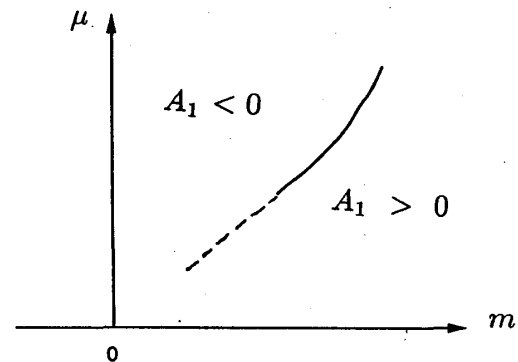


図 4. (μ, m) 平面上の $A_1 = 0$ の曲線

§3. 界面活性剤の分子間相互作用を取り入れる場合

式(2.1)で k_1 および k_2 の項は、S分子が横平行な場合と縦平行な場合の引力相互作用で、それぞれから小さな角度開く場合も許される。後者は van der Waals 的なものだが、以下の計算ではこれらの詳細によらない。

まず、 τ_{ij} を膜上と膜外（水や油のクラスター内）に分けて扱う。1つのスピン配列 $\{\sigma_i\}$ は膜配列 $\{\hat{\sigma}_{ij} = 1\}$ と磁場の向き($H > 0$)に向いた磁化 $M_+ \{\hat{\sigma}_{ij}\}$ で表される。膜上では、常に $\tau_{ij} = 1$ だから、 $\hat{\sigma}_{ij}\tau_{ij} = \hat{\sigma}_{ij}$ とおける。膜外の τ_{ij} を τ'_{ij} とすれば、分配関数は

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} \sum_{\tau'_{ij}} \exp \beta \left[-(\epsilon_1 - \mu) \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_{ij} - (\epsilon_2 - \mu) \sum_{\langle ij \rangle} (1 - \hat{\sigma}_{ij}) \tau'_{ij} + \sum (k_1 + k_2) \hat{\sigma}_{ij} \hat{\sigma}_{ij} + H \sum_i \sigma_i \right]$$

$$= C \sum_{\{\sigma_i\}} \exp [\beta (-2K \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_{ij} + \sum_{\langle ij, ij \rangle} (k_1 + k_2) \hat{\sigma}_{ij} \hat{\sigma}_{ij} + H M_+ \{\hat{\sigma}_{ij}\})] \quad (3.1)$$

次に、ボンドの数 N_B 当りの膜面積 $\lambda = \sum_{\langle ij \rangle} \hat{\sigma}_{ij} / N_B$ とスピン当りの磁化 $m = M_+ / N$ を変数として、現象論的に考える。MEでは常に $\lambda > 0$ である。まず、

$$\sum_{\langle ij, ij \rangle} (k_1(ij, ij) + k_2(ij, ij)) \hat{\sigma}_{ij} \hat{\sigma}_{ij} = N_B (c_1 \lambda + \frac{1}{2} c_2 \lambda^2) \quad (3.2)$$

と表せるとする($c_1, c_2 > 0$)。一定の λ と m に対し、一般に無数の膜配列 $\{\hat{\sigma}_{ij}\}$ があるが、そのエントロピーを $N_B S(\lambda, m)$ とする。与えられた m に対し、 S の最大 $S_0(m)$ を与える λ を λ_0 として、更に

$$S(\lambda, m) = S_0(m) - \frac{1}{2} r_2 (\lambda - \lambda_0)^2 - \frac{1}{4} r_4 (\lambda - \lambda_0)^4 \quad (3.3)$$

と $r_2(m) \gg r_4(m) > 0$ を仮定する。この式と式(3.1)から、 $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ を使うと自由エネルギーは

$$f(\lambda, m) = A_0 + A_1 \Delta\lambda + \frac{1}{2} A_2 (\Delta\lambda)^2 + \frac{1}{4} A_4 (\Delta\lambda)^4 - \frac{2}{z} H m \quad (3.4)$$

と表される(z は最隣接格子点数)。ここで、

$$A_0 = (2K - c_1) \lambda_0 - \frac{1}{2} c_2 \lambda_0^2 - T S_0, \quad A_1 = 2K - c_1 - c_2 \lambda_0, \quad A_2 = T r_2 - c_2, \quad A_4 = T r_4$$

これから熱平衡の条件は

$$\frac{\partial f}{\partial \lambda} = A_1 + A_2 \Delta\lambda + A_4 (\Delta\lambda)^3 = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial m} = -\frac{2}{z} H - T \frac{\partial S}{\partial m} = 0$$

次に安定性を考える。エントロピーはこの領域では m に強く依存するので、 $\partial^2 f / \partial m^2 \simeq -T \partial^2 S_0 / \partial m^2$ とし、その値も非常に大きいと見なせる。そうすれば、 $\partial^2 f / \partial \lambda^2 = A_2 + 3A_4 (\Delta\lambda)^2$ のみを考えればよい。

相互作用がない場合 ($c_1 = c_2 = 0$) には, その解は $\Delta\lambda \simeq -K/Tr_1$ で, 常に安定である ($\partial^2 f / \partial \lambda^2 = Tr_1 + 3Tr_4(K/Tr_1)^2 > 0$). したがって, §2 の結果と一致して, この場合には何の転移も生じない.

相互作用のある場合には, r_2, r_4 は m の単調減少関数と考えられるので, m の変化によって, A_1, A_2 は1度だけ零点を通り得る. $A_1 = K(\mu) - c_1 - c_2 \lambda_0(\mu, m) = 0$ の解が, 図4のように, (μ 大, m 大) から (μ 小, m 小) へ1つの曲線となって存在する. この曲線上でを変化させるとき,

$$A_2 = Tr_2(m) - c_2 = 0$$

になる臨界点 (λ_c, m_c) が存在する. したがって, $A_2 > 0$ の側では解 $\lambda = \lambda_0$ をもつ相のみが存在し, $A_2 < 0$ の側では2相共存が存在する.

次に, $A_2 < 0$ での共存解を調べる. $A_1 = 0$ の線上の解は $\Delta\lambda_{\pm} \simeq \pm \sqrt{|A_2|/A_4}$ であるが, それぞれの自由エネルギー $f_{\pm} \equiv f(\Delta\lambda_{\pm}, m)$ は式(3.4) から分かるように一般に一致しない. 即ち, $A_1 > 0 (< 0)$ に対し, $f_+ > f_- (< f_-)$ となる. $\Delta\lambda_{\pm}$ に対し, 異なった $m_{\pm}$ を考えれば, $f(\Delta\lambda_+, m_+) = f(\Delta\lambda_-, m_-)$ も可能となる. 但し, $m_+ < m_-$. m は $S_0(m)$ のみに強く依存するので, その条件は

$$H(m_- - m_+) \simeq T(S_0(m_+) - S_0(m_-))$$

$(m_- - m_+)/ (m_- + m_+) \ll 1$ なら, これは $\partial f / \partial m = 0$ の条件に等しい. したがって, $A_1 = 0$ で, $A_2 < 0$ の場合に2つの解が存在できる.

$\Delta\lambda_+, m_+$ の解は μ の減少と共に減少し, 遂には $m_+ = 0$ に達する. この相は $H < 0$ の側の同様な解と一致するので, 結局3相共存が実現することになる.

§4. まとめと議論

我々は, S 分子間相互作用を取り入れることによって, ME の中に膜の薄い相と濃い相の間に2次相転移とそれに続く共存領域が初めて説明できることを示した. この結果は実験と定性的に一致する. この共存線の延長線上に幾何学的な膜の浸透転移が存在することが推測されるが, 確定的ではない.

紙数が尽きたので, 結合性のアプローチからの説明は省略したい.

1. M. Bourrel and R. S. Schechter, *Microemulsions and Related Systems*, (Dekker Inc., 1988); G. Gompper and M. Schick, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, eds. C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, 1994), Vol.16.
2. Y. Ueno, *J. Stat. Phys.* **80**, 841 (1995).
3. D. W. Heermann and D. Stauffer, *Z. Phys. B* **44**, 339 (1981).