

マイクロエマルジョンの格子モデル：双連続相の存在証明

東工大 上野陽太郎

3成分（水，油，界面活性剤）の溶液の1つの形態であるマイクロエマルジョン（ME）は，水と油の濃度比に依存して，球状ミセルが分散している水が多い状態（水支配相）と逆に油が多い状態（油支配相）ははっきり確認されている（図1）．それに反し，その中間相については水と油が互いに溶け合って，水と油の各領域が共に系全体に連続に広がっている，即ち，双連続であることが Scriven によって予想された（1976）¹⁾．しかし，その予想は理論的にも実験的にもいまだ確認されていない．当然，中間相から他の相への相転移も明かではない．

我々の目的は，3次元の高縮退スピン系で得た不完全秩序相（IOP）²⁻⁴⁾が色々な点でMEと同じ性質をもつことから，IOPの研究で使われた新しい記述の方法と証明の方法⁵⁾を利用して，Scrivenの予想を証明することである．それによって双連続なMEへのトポロジカル相転移が存在することと言える．なお，証明の概略は前回の研究会報告⁵⁾にあるので，証明は省略し，結果のみを与える．

1. マイクロエマルジョンについて

図2は T, p 一定における3成分系の相図を表す．活性剤の濃度が大きい領域では，規則的な相がある．中間の白一色より下は全て溶液である．白い部分は1相，斜線の部分は2相，黒い部分は3相共存領域である．白い1相領域に注目すると左側は水支配相，右側は油支配相，中間に双連続相があると考えられているが，それらの境界については何も調べられていない．それは双連続相を特徴づける秩序変数が分かっていないこと，またそれを実験的に確認する手段が現在の所分かっていないためと考えられる．しかし，（純粋に近い）水や油と共存するときには，それらの相との界面張力が消えること（図3），そして重力作用による分離によってはっきり確認できる．

2. 3次元高縮退スピン系における不完全秩序相

3次元 $q=6$ 一般化クロックモデルに対しモンテカルロひねりの方法²⁻⁴⁾で得られたIOPは次の様な特徴をもつ³⁾（ $q=3$ 反強磁性Pottsや他のモデルのIOPも基本的に同じ）．

- (a) IOP1では2スピン状態が，IOP2では3状態が支配的．[なお，1状態支配相は通常のフェロ相で完全秩序相（COP）と呼ぶ]．
- (b) 双連続的スピン配列．[これは幾何学的結合を調べた結果⁶⁾]
- (c) 柔らかい剛性．[剛性指数 ψ は $\psi \simeq 1.2$ だから表面張力 γ はない． $\sigma \neq 0$ なら $\psi = d-1$]
- (d) 対称性変化を伴わない（COP-IOP2）相転移の存在．

スピン配列から直接分かる見かけの（幾何学的）結合性を調べ，相転移を研究するアプローチは正しい結果を導かない．したがって，(b)と(d)の結果は不十分であった．最近，Uenoは真の（物理的）結合性を基礎にした，新しい型のアプローチである局所結合性の方法を定

式化した⁵⁾。それを使って IOP が（真に結合した）双連続な相であることを厳密に証明した。より正確には IOP はランダム面が浸透した相であること、更に同様の浸透相が 3 次元だけではなく、2 次元のラフ相から高次元まで存在することも証明した。COP から IOP への相転移は、ランダム面が閉じた状態から開いて浸透する状態へのトポロジカルなものである。無秩序相から IOP への転移は、開いているが切れていた面がつながって浸透するトポロジカルなものである。

3. 新しい方法によるアプローチ

1) 格子モデル(立方格子)

水と油は各格子点に ($S_i = \pm \frac{1}{2}$)、界面活性剤は最隣接格子点間 ($\tau_{ij} = 1; \tau = 0$ は不在) のみ存在できるモデルで考える⁷⁾。最隣接間のとり得るエネルギー準位が図 4 の様な簡単な場合を考える。即ち、水と油は等量、水同士、油同士の結合力は同じ場合である。また、活性剤の化学ポテンシャルは ε_1 に含まれる。 $\hat{S}_{ij} = |S_i - S_j| = 0$ or 1 とすれば、最隣接対に対する Boltzmann 因子は

$$e^{-\beta V_{ij}} = \delta(\hat{S}, 0)\delta(\tau, 0) + e^{-\beta \varepsilon_1}\delta(\hat{S}, 1)\delta(\tau, 1) + e^{-\beta \varepsilon_2}\{\delta(\hat{S}, 0)\delta(\tau, 1) + \delta(\hat{S}, 1)\delta(\tau, 0)\} \quad (1)$$

この式を使って分配関数を展開し、結合性を論ずるのが幾何学的方法である。

上式で、 $(\delta(\hat{S}, 0) + \delta(\hat{S}, 1))(\delta(\tau, 0) + \delta(\tau, 1)) = 1$ を使うと

$$e^{-\beta V_{ij}} = A\{p_l\delta(\hat{S}, 0)\delta(\tau, 0) + p_h\delta(\hat{S}, 1)\delta(\tau, 1) + p_v\} \quad (2)$$

と書き直される。ただし、 $Ap_l = 1 - e^{-\beta \varepsilon_2}$, $Ap_h = e^{-\beta \varepsilon_1} - e^{-\beta \varepsilon_2}$, $Ap_v = e^{-\beta \varepsilon_2}$; $p_l + p_h + p_v = 1$, $\varepsilon_2 > \varepsilon_1 > 0$ 。これを使うと、物理的結合に基づく局所結合性の方法が得られる。

2) 局所結合性の方法

式 (2) を使うと分配関数は

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \sum_{\{\tau_{ij}\}} \prod_{\langle ij \rangle} A\{p_l\delta(\hat{S}_{ij}, 0)\delta(\tau, 0) + p_h\delta(\hat{S}_{ij}, 1)\delta(\tau, 1) + p_v\} \quad (3)$$

右辺括弧の中の 3 つの項についてべき展開をすれば、各展開項は結合性によって表された図形と見ることができる。即ち、図形の成分となる式 (2) の各項はスピン間の結合性を表す bond であって、第 1 項から順に l -, h -, v -bond と呼ぼう。v-bond はどのスピン対状態に対しても同じ確率 p_v で生じるので、局所的な結合の対称性をもつ。従って、結合にならない、即ち、物理的非結合を表す。それに対し、確率 p_l と p_h で生じる l -bond と h -bond はこの対称性を破るので正味の結合、即ち、物理的結合であることが分かる。 l -bond は水あるいは油のクラスターを確率 p_l で作り、 h -bond は水と油の界面に集まった活性剤の面を確率 p_h で作る働きをする。[注：具体的には bond 変数を導入して取り扱う]

これらの bond で作られる図形には可能なスピン状態が付与され、それ全体が分配関数に寄与する。但し、スピン状態が与えられない図形は除外する。v-bond のみから生じた図形では当然マクロにも対称性の破れはなく、無秩序相に寄与する。その図形に有限サイズの l -bond のクラスターが存在しても、マクロには対称性は破られない。高温 ($T \gg \varepsilon_1$) では $p_l \simeq p_h \simeq 0, p_v \simeq 1$ だから、無秩序相が存在する。このマクロな対称性は l -bond の浸透 (∞ クラスター) によって破られる。その場合、h-bond の浸透がなければ、即ち、低温 ($T \ll \varepsilon_1; p_l \simeq 1, p_h \simeq p_v \simeq 0$) では、水と油の各支配相が現れ、それらは共存する。中間の温度 ($\varepsilon_2 \gg T \gg \varepsilon_1; p_l \simeq p_h \simeq \frac{1}{2}, p_v \simeq 0$) では h-bond の浸透が期待される。そうすれば水と油も当然も浸透するので、双連続な中間相の ME が現れることになる。

具体的な証明には、式 (3) で τ_{ij} の和を取った次の表現に、更に bond 変数を導入した式を使うが、以下では結果だけを紹介する。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} A \{ p_l \delta(\hat{S}_{ij}, 0) + p_h \delta(\hat{S}_{ij}, 1) + 2p_v \} \\ &= \sum_{\{S_i\}} \prod_{\langle ij \rangle} A' \{ p'_l \delta(\hat{S}_{ij}, 0) + p'_h \delta(\hat{S}_{ij}, 1) + p'_v \} \end{aligned} \quad (4)$$

但し、 $A'p'_l = Ap_l, A'p'_h = Ap_h, A'p'_v = 2Ap_v; p'_l + p'_h + p'_v = 1$ 。

$p'_l = p'_h$ の場合 ($\varepsilon_1 = 0$) に限定すると、

- 1) $p'_v = 0$ ($\varepsilon_2 = \infty$) のときには、h-bond 浸透相が、即ち、双連続相が 3 次元では必ず存在する。
- 2) $p'_v > 0$ のとき、双連続相が存在する十分条件は

$$e^{\beta \varepsilon_2} > 1 + (z_v - 1)2^{2/z} \quad (5)$$

但し、 z は最隣接格子点数、 z_v は v-bond がクラスターを作ることが可能な隣接 bond 数。立方格子 ($z = 6, z_v = 12$) では、 $\varepsilon_1 = 0$ の場合に $T/\varepsilon_2 < 0.37$ では必ず双連続相が存在する。なお、2 次元系ではこの相は存在できない。

4. まとめ

双連続相は IOP の 1 つであり、IOP と同じようにその転移はトポロジカルである。それは界面活性剤の作るシートが浸透している等方液体である。このシートは無数の配列をとり得るので、大きなエントロピーを産む。それによって低い自由エネルギーを獲得し安定化している、エントロピー利得の秩序相である。²⁻⁵⁾ ME の中での相転移は 1 つの相の中のものだから、トポロジカルな転移しか許されないが、得られた結果は正にその通りになっている。

この証明は容易に $\varepsilon_1 > 0$ の場合に拡張でき、活性剤の濃度のみを少し変化させてもこの相が存在することが言える。また、水と油が等量でない場合にもこの方法で取り扱うことはできる。 $\varepsilon_1 < 0$ の場合には、活性剤間の相互作用を取り入れ、式 (2) の変更も必要であるが、同様に可能である。

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 and K. Mitsubo, *Phys. Rev. B* **43**, 8654 (1991).
3. Y. Ueno and K. Kasono, *Phys. Rev. B* **48**, 16471 (1993).
4. Y. Ueno, G. Sun and I. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1162 (1989).
5. Y. Ueno, *J. Stat. Phys.* **80**, 841 (1995); 物性研究 **63**, no.4 (1995).
6. T. Satomura and Y. Ueno, unpublished.
7. S. Alexander, *J. Physique Lett.* **39** (1995) L1.

図 1

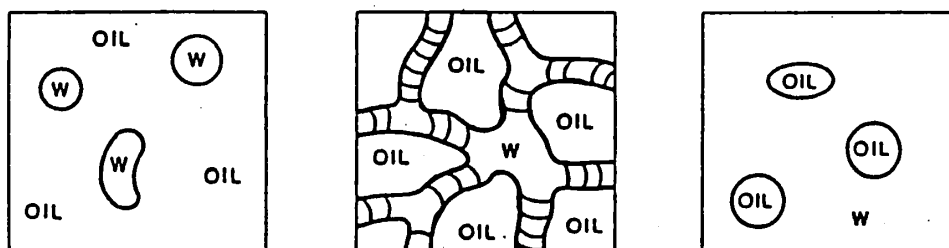


図 2

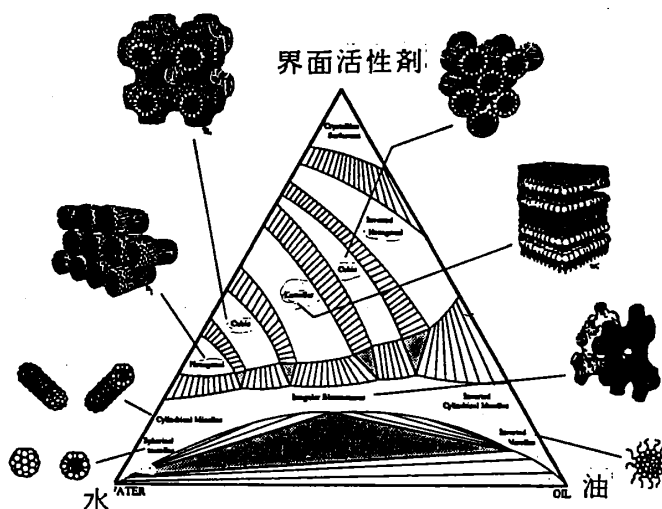


図 3

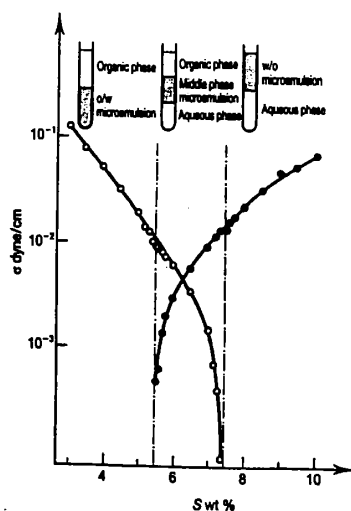


図 4

