

界面活性剤の物理と化学

九州工業大学情報工学部 好村滋行

1. 私の立場

自分自身の事から書き始めるのは気が引けるが、私はもともと理学部物理学科の出身で、広い意味での統計物理学を専門とする物性の理論家である。「コロイドおよび界面化学部会」に入会したのは昨年で、討論会を拝見させていただいたのも一度だけという全くの新参者である。このような私が、多くの会員の方が目にされるであろう「ニュースレター」に投稿するに及んだのは、以下のような理由や背景による。

近年、物理学の世界では、コロイドや高分子、ゲル、液晶、膜などの物質は「複雑流体」(Complex Fluids)と総称され、非線形や非平衡の統計物理学に関連する様々な新しい問題を提供してくれるため、盛んに研究されている。Complex Fluidsという言葉は、1985年にアメリカのExxon研究所で開かれたシンポジウムで最初に用いられ、現在ではアメリカ物理学会が出版するPhysical Review誌の細項目の一つにもなっている。現在この言葉の厳密な定義があるわけではないが、私の理解では、複雑流体とは、一般に二つ以上の構成要素から成り、物質中にメソスコピックな長さのスケール(10^{-8} ~ 10^{-6} m程度)の構造をもつものを意味する。その中でも特に界面活性剤を含む系の性質は、物性物理学(界面、表面、ぬれ、低次元系の物性)のみならず、素粒子物理学(超弦理論、重力理論)や生物物理学(生体膜)、数学(極小曲面)など多方面から注目を集め、近年飛躍的に研究が進められてきた。

ここまででお気付きの方も多いと思うが、複雑流体とは要するに伝統的な意味でのコロイドのことなのである。しかし、私がこの事実を認識したのは数年前で、それ以来自分の専門を「コロイド物理学」と呼ぶようにしている。その後、京大基礎物理学研究所での「膜の研究会」などを通じて、コロイド部会に所属しておられる研究者と知り合うようになり、私自身も入会させて頂いた次第である。

ところが、実際に化学の方と接するようになると、同じ現象や物質を対象にしているも、その捉え方や理解の仕方において、化学者と物理学者の間でアプローチの違いがあると感じるようになった。自分の不勉強を顧みずに正直に述べさせてもらうが、私が化学者の講演や話を聴くと、内容がマイクロ過ぎてイメージがわからず、よく理解できないことが多い。分子式も苦手である。つまり、化学者が常識とする長さのスケールは分子のスケールであり、我々のような物理学者が意識するメソスコピックなスケールよりも短いのである。もちろん、ここでは両者の善悪を述べているわけではないことをご理解頂きたい。

2. 現象論的アプローチ

液晶や高分子の理論的研究に対して、de Gennesが1991年にノーベル物理学賞を授賞したことは記憶に新しいが、これに関して次のような話を聞いたことがある。彼の高分子のスケール理論は、物理ではすこぶる評判が良いが、化学の世界では必ずしもそうではなかったというのだ。もう少し具体的にいうと、例えばある物理量Aが高分子の重

合度 N に対して $A = CN^2$ のように依存する場合、de Gennes は指数 α が物質の詳細には依らない普遍的なものであることを指摘したのだが、化学の世界では個々の物質で係数 C の値を測定している。そのような地道で具体的な研究を軽んじられては困るというわけだ。さらに、物理の世界では指数 α が簡単に導かれるモデルや議論が歓迎されるが、化学者から見るとそれは現実味に欠けたおもちゃにしか見えない。

極論すれば、物理学とは複雑な現象の本質と特徴を捕えるための「近似の仕方」を与える学問である、と言えよう。ただし、その近似は的を得たものでなければいけない。どのような近似をするか、ということは、どのような長さ(時間)のスケールで現象を捉えるかということと同じである。このように、注目するスケールに応じて、現象に対応するモデルを構築することを「現象論的アプローチ」と呼ぶ。コロイドを物理的に理解するためには、分子レベルの微視的なハミルトニアンから出発することは必ずしも有効ではなく、現象や物質に応じてうまく粗視化した「現象論的」な記述が必要であるというのが、コロイドを研究する物理学者の立場である。

このように、化学者と物理学者の間には研究の立場の違いがあるわけだが、実はお互いのスケールの違いを批判することは無意味であり、むしろ異なるスケール間のギャップを埋めようとする努力が大切である、というのが私の考えだ。それぞれの研究者にとって、理解できたと感じられる得意なスケールがあり、それらが有機的にうまく繋がって、学問の全体像が見えてくるのではなからうか? 従って、コロイド科学のように伝統のある分野に物理学者が関与していくにあたって、私はマクロとミクロの橋渡しが鍵であると考えている。少々長くなってしまったが、以上が本稿を執筆した動機である。ここでは一つの例として、水、油、界面活性剤が作るマイクロエマルションに対して、コロイド物理学の立場からどのようなアプローチがなされてきたかについて、簡単にレビューするつもりである。

3. 格子スピンモデル

この方法では、マイクロエマルションの構成分子を、格子上のスピン変数に対応させて考える。例えば、 i 番目の格子が水で占められていれば $S_i = +1$ 、油なら $S_i = -1$ 、活性剤なら $S_i = 0$ とする。これらを用いて現象を説明するハミルトニアンを構成し、マイクロエマルションの様々な相挙動を説明することが可能である。

格子スピンモデルで問題となる長さのスケールは、およそ分子の大きさに対応する。しかし、分子の内部構造はほとんど無視してしまう上に、スピン間の相互作用エネルギーはあくまでも「現象論的」である。従って、ハミルトニアンから出発するアプローチではあるが、現実の分子間ポテンシャルを用いたアプローチとは、本質的に記述のレベルが異なる。

4. Ginzburg-Landau 理論

このレベルの理論では、数分子にわたってミクロな物理量を粗視化した「秩序変数」を用いて、系の性質を記述することになる。出発点もハミルトニアンではなく、現象論的な自由エネルギー(汎関数)を用いる。Ginzburg-Landau 自由エネルギーは、原理的には上で述べた格子スピンモデルを粗視化することによって求まるが、実際には系の「対称

性」から決められる場合が多い。

例えば系の構造を表す秩序変数として、局所的な水と油の濃度差 $\psi(r)$ を導入する。Teubner と Strey によって提唱された、マイクロエマルションを表現する最も簡単な自由エネルギー汎関数は、

$$F = \int dr [A(\nabla^2\psi)^2 - B(\nabla\psi)^2 + C\psi^2] \quad (1)$$

で与えられる。ただし、現象論的係数 A 、 B 、 C はすべて正の定数である。この式はもともと、マイクロエマルションの X 線や中性子散乱実験の結果を説明するために用いられた。それらの実験によると、水-水間の構造関数は有限の波数でピークをもち、また高波数側では q^{-4} で減衰することが一般的に観察されている。(1) 式に基づくと、構造関数は $S(q) \propto (Aq^4 - Bq^2 + C)^{-1}$ となり、これらの特徴をうまく捉えている。もちろん、上のような簡単な自由エネルギーでマイクロエマルションのすべてを表現するには限界があり、このままでは一相状態しか記述できない。例えば、三相共存も含めて表現するためには、 $C\psi^2$ を三つの極小をもつポテンシャルで置き換えたり、 B の ψ 依存性も考慮する必要がある。

5. 膜の弾性論

活性剤分子は単層膜の面内で流動性をもち、膜全体を二次元流体とみなすことができる。このように、膜面ありきとしてその弾性的、熱統計力学的性質を議論するのが膜の弾性論の立場である。近年、膜に関する研究が爆発的に進められているのも、主にこのアプローチによる。

膜の局所的な自由エネルギーは、膜面の形状を表す二つの主曲率 $c_1 = 1/R_1$ と $c_2 = 1/R_2$ を用いて記述される。ただし、 R_1 と R_2 は主曲率半径である。単位面積当たりの膜面の自由エネルギーとしては、

$$f = \frac{1}{2}\kappa(c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa}(c_1 - c_2)^2 \quad (2)$$

を考える。これは、1973 年に Helfrich によって提唱された曲げ弾性エネルギーで、 $(c_1 + c_2)/2$ と $c_1 c_2$ はそれぞれ、微分幾何の言葉で、平均曲率とガウス曲率と呼ばれる。 κ と $\bar{\kappa}$ は、それぞれ独立な弾性定数である。「自発曲率」 c_0 は活性剤と周囲の環境によって決まる定数であり、膜の表と裏の非対称性を反映する。ここでは、活性剤の極性頭部を外側にして膜面が曲がった状態を $c_0 > 0$ とする。(2) の弾性エネルギーは $c_1 = c_2 = c_0$ で最小になる。

以下では、 κ や c_0 がマイクロエマルションの構造とどのように関係しているかを簡単に説明する。水と油がほぼ等量で、少量の活性剤を含む系を考える。すなわち、水と油と活性剤の体積分率をそれぞれ ϕ_w 、 ϕ_o 、 ϕ_s として、 $\phi_w \approx \phi_o \gg \phi_s$ かつ $c_0 > 0$ とする。活性剤はすべて界面に吸着して、厚さ l の膜を作っていると仮定する。また、O/W マイクロエマルション中では、半径 $1/c_0$ の球状油滴が分散していると考えられる。単位体積当たり n 個の球状油滴があるとすると、活性剤の体積分率は $\phi_s = n4\pi l/c_0^2$ となる。一方、O/W マイクロエマルション中の油の体積分率は $\phi_{o/w} = n(4\pi/3)/c_0^3$ で与えられるので、 $\phi_{o/w} \approx \phi_s/(3lc_0)$ の関係が成り立つ。従って、 ϕ_s が小さ過ぎると、油の一部分しか水に溶

解することができず、残りの油は、油の過剰相としてマクロに分離して、二相共存状態になる。

次に $\phi_w \approx \phi_o \approx 1/2 \gg \phi_s$ で、しかも $c_0 \approx 0$ のバランスした場合を考える。この場合、最もエネルギーの低い状態は平坦な膜で、現実にはラメラ相に対応するはずである。ラメラ相において、単層膜間の距離はおよそ $d = l\phi_o/\phi_s \approx l/(2\phi_s)$ で与えられる。しかし、 ϕ_s が小さい場合、ラメラ相よりも、乱れた双連結マイクロエマルション相が安定であることが知られている。この相を説明するためには、エントロピーの効果が重要となる。実験より、 κ は数 $k_B T$ のオーダーであるため、膜面は熱揺らぎの影響を強く受ける。ここで重要な長さは、「不屈長」と呼ばれるもので、 $\xi \approx a \exp(\kappa/k_B T)$ で与えられる (a は分子のサイズで、典型的には $\xi \approx 10^{-8} \text{m}$ 程度)。物理的には、不屈長よりも長いスケールでは、膜面の法線方向に相関がなくなることを意味している。 $d < \xi$ の時、ラメラ相は安定化される。逆に、 $d > \xi$ であれば、膜はエントロピーを稼ぐために、大きく揺らぐ。これが、乱れた双連結マイクロエマルション相の、物理的起源だと考えられている。それでは、 ϕ_s が小さい時に、なぜ一相状態ではなく、三相共存状態になるのであろうか？

これは、以下のようにして定性的に理解することができる。系全体を、一辺が λ の立方体のセルに分割し、各々のセルは水または油で占められているとする。すると、単位体積中のセルの数は $1/\lambda^3$ となる。隣り合うセルが水と油で占められている時、間の界面に活性剤が吸着していると考えられる。すると、 $\lambda \approx l\phi_o\phi_w/\phi_s$ の関係が成り立つ。水と油のセルの「混合エントロピー」は、

$$S = (k_B/\lambda^3)[\phi_w \log \phi_w + \phi_o \log \phi_o] \quad (3)$$

のように、セルの数に比例して増える。従って、 λ を小さくすれば、 S を大きくすることができるため、系はなるべく小さいスケールでランダムになろうとする。その結果、過剰な水や油が分離してしまう。しかし、 λ が不屈長 ξ と同程度になると、(2) 式の弾性エネルギーで損をすることになる。結局、ミドル相は ξ のオーダーで、ランダムな状態になっている。

6. おわりに

ここでは、マイクロエマルションを例にして、コロイドに対して物理学からどのような研究がなされているかを大雑把に説明した。コロイド物理学のキーワードは「現象論的アプローチ」である。もちろん限られた紙面では、ごく表面的にしか説明できなかったの、興味を持たれた読者は、以下の参考文献を参照していただきたい。本稿が界面活性剤に関する化学者と物理学者の交流のきっかけになることを期待する。

参考文献

- [1] G. Gompper and M. Schick, "Self-Assembling Amphiphilic Systems", (Academic Press, 1994). [2] Edited by W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux, "Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers", (Springer-Verlag, 1994). [3] S. A. Safran, "Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes", (Addison-Wesley, 1994); 邦訳: 「コロイドの物理学」, 好村滋行訳, (吉岡書店より出版予定, 2000).