

ソフトマター物理学

相分離と界面

畝山多加志

1 エマルジョンと相分離

ソフトマターの中には複数の成分が混合してできてるものがある。液体と固体が混ざった系であるコロイド分散系や液体と液体が混ざった系であるエマルジョンなどは典型的な例であると言える。エマルジョンはよく振ったドレッシングのように液体中に液体が分散している系であり、コロイド系とは異なり分散している液体の形は変化することができる。ドレッシングの場合であれば、よく振った直後は油は水中に細かく分布しているが、時間経過とともにくっついて大きくなっていき、長時間放っておくとやがては水と油が完全に分離してしまう。

ここではエマルジョンを統計力学の観点から考えてみる。エマルジョンを考えるには、まず水と油のように 2 成分が混合している系を考えることから始めるのがよいであろう。混合されている成分や温度等の条件によっては、2 つの成分はきれいに混ざって一樣になることもあるはずである。どのような状態のときに一樣な状態となるのか、どのような状態のときに 2 つの成分が分離するのかを取り扱うには有効自由エネルギーを考える必要がある。複数の成分が別の相に分かれる現象は相分離と呼ばれる。エマルジョンは液体と液体が相分離した系であるとも言える。

相分離した液体同士は直感的には完全に 2 つの領域に分離してしまったほうが安定であろうと考えられる。実際に有効自由エネルギーを解析するとそうなることがわかるのだが、しかし一方でクリームのように相分離してはいるものの長時間に渡り細かい構造が安定に保持されるような系もある。これは 2 種類の液体に加えて界面活性剤と呼ばれる第 3 の成分を加えているためである。界面活性剤を加えることで界面の存在を安定化させることができる。この安定化もまた、有効自由エネルギーの観点から解析することができる。

2 相分離

2.1 2 成分混合系の有効自由エネルギー汎関数

2 成分の液体を混合した系の状態を記述するためにそれぞれの成分の濃度場に注目する。液体はほぼ非圧縮であるから、2 つの成分それぞれを独立に考えず、片方だけを考えてもよいであろう。また、濃度そのものでなく、平均値を基準にした濃度のずれ (ゆらぎと呼ぶ) を考えると都合がよい。濃度ゆらぎを適当に無次元化してやった場として $\psi(\mathbf{r})$ を定義ことにする。これは平均ではゼロになり、相分離が起こると非ゼロの値を持つようになる。 $\psi(\mathbf{r})$ はオーダーパラメータと呼ばれることがある。

$\psi(\mathbf{r}) = 0$ という状態が一樣状態であり、ここを基準にして $\psi(\mathbf{r})$ があまり大きくないとして有効自由エネルギーを展開することを考える。バルクでは空間的には特別な方向や点はなく、並進や回転対称性を持つとしていいはずである。汎関数 Taylor 展開を使えば一般に

$$\mathcal{F}[\psi(\cdot)] = \mathcal{F}[0] + \int d\mathbf{r} \Gamma_1 \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Gamma_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') + \dots \quad (1)$$

のように $\psi(\mathbf{r})$ について有効自由エネルギーを展開できる。ここで、 Γ_1 や Γ_2 は展開係数に相当する関数である。ここで、 $\mathcal{F}[0]$ は定数なので、安定性を議論する際には無視しても問題

ない。また、 $\psi(\mathbf{r})$ について 1 次項の係数 Γ_1 は対称性から \mathbf{r} に依存しないが、このとき

$$\int d\mathbf{r} \Gamma_1 \psi(\mathbf{r}) = \Gamma_1 \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

となるから 1 次項は消える。従って 2 次項以降だけを考えればよい。

2 次項やより高次の項の展開係数は 2 成分の液体を構成する要素間の相互作用に複雑に依存した関数となり、その表式は一般に非常に複雑となる。そこで、現象論的に簡単な形の展開係数を考え、その結果得られる有効自由エネルギー汎関数を使って相分離を調べることにする。まず、2 次項の展開係数について、離れた位置にある液体間の相互作用は十分に弱いものと期待できる。そうすると、ある場所 \mathbf{r} にある液体にとって重要なのは同じ場所にあるものとその近傍にあるものだけであろう。そこで、

$$\int d\mathbf{r}' \Gamma_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \approx k_B T [\tau \psi(\mathbf{r}) - \epsilon^2 \nabla^2 \psi(\mathbf{r})] \quad (3)$$

という近似形を採用する。 τ と ϵ は定数である。ただし、 $\epsilon > 0$ とする。また、 τ は正負どちらの値も取れるとしておく。汎関数 Taylor 展開を適当な次数で打ちきって有効自由エネルギーの近似形としたいが、2 次項は最低次の項であり、3 次項から先を無視すると熱力学的に安定でなくなるおそれがある。また、3 次項まで含めて 4 次項以降を無視すると、 $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \pm\infty$ で自由エネルギーが発散してしまい、やはり熱力学的に不安定となってしまう。このため、最低でも 4 次項まで考える必要がある。最も簡単なモデルは 3 次項をゼロとし、4 次項を局所的な形で近似するというものである。(2 次項と同じく、4 次項においても離れた場所にある液体の影響は十分に弱いはずである。) このように考えると以下の有効自由エネルギー汎関数が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mathcal{F}[\psi(\cdot)]}{k_B T} &= \frac{\mathcal{F}[\psi(\cdot)] - \mathcal{F}[0]}{k_B T} \approx \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \tau \psi^2(\mathbf{r}) - \frac{\epsilon^2}{2} \psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} g \psi^4(\mathbf{r}) \right] \\ &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \tau \psi^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} g \psi^4(\mathbf{r}) + \frac{\epsilon}{2} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 \right] \end{aligned} \quad (4)$$

ただし $g > 0$ は定数である。また、 ∇^2 を含む項を変形するために部分積分を行い、バルクでは表面積分の寄与がゼロなることを用いた。このようにオーダーパラメータに対して多項式の形で展開した有効自由エネルギーは Ginzburg-Landau (GL) 自由エネルギーあるいは Ginzburg-Landau-Wilson (GLW) 自由エネルギーと呼ばれる。

ここで示した GL 自由エネルギーはあくまで現象論的に組み立てられたものであり、構成要素の相互作用ポテンシャル等の情報は直接反映されていないことを気をつける必要がある。このため、液体分子間のポテンシャルと τ, g のような定数を直接結びつけるのは難しい¹。しかし、現象論的に組み立てられているため、ポテンシャルの詳細な形によらない議論を可能としている。どのようなメカニズムで相分離が生じるか、どのような構造が安定になるのかを一般的な視点から調べるにはむしろこのような現象論的な形が有用となる。

2.2 一様状態と相分離状態

さて、前節で得られた GL 自由エネルギーを用いて一様状態および相分離状態について調べる。オーダーパラメータの定義より、一様状態では $\psi(\mathbf{r}) = 0$ となる。もし一様状態が最も安定であれば、有効自由エネルギー汎関数は $\psi(\mathbf{r}) = 0$ のとき最小値を取るはずである。一様状態の安定性を調べるために $\psi(\mathbf{r})$ が十分小さいとして 2 次項のみに着目する。

$$\frac{\Delta \mathcal{F}[\psi(\cdot)]}{k_B T} \approx \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \tau \psi^2(\mathbf{r}) - \frac{\epsilon^2}{2} \psi(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) \right] \quad (5)$$

¹ 原理的には濃度場を拘束した部分分配関数を何らかの形で計算して有効自由エネルギーが得られれば、それを汎関数 Taylor 展開することで GL 自由エネルギーにできる。液体を構成する分子間の相互作用が強く単純な形で部分分配関数を求めることはできないのだが、近似的に有効自由エネルギーを求める方法は液体論と呼ばれる分野で色々と考えられている。

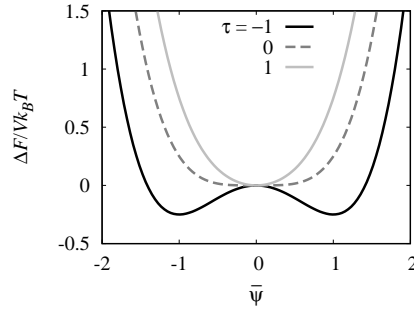


図 1: 一様状態 $\psi(\mathbf{r}) = \bar{\psi}$ のときの Ginzburg-Landau 自由エネルギーの例。 $g = 1$ として τ を変化させている。 $\tau > 0$ では $\bar{\psi} = 0$ の相が、 $\tau < 0$ では $\bar{\psi} \neq 0$ の相が安定になる。

オーダーパラメータを Fourier 変換して $\tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ とすると

$$\frac{\Delta\mathcal{F}[\psi(\cdot)]}{k_B T} = \frac{1}{2(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} [\tau + \epsilon^2 q^2] |\tilde{\psi}(\mathbf{q})|^2 \quad (6)$$

となる。さて、この有効自由エネルギーを見ると、異なる波数の成分は互いに結合していないので、ある特定の波数 q についての安定性は $\tau + \epsilon^2 q^2$ で決まるということになる。もし $\tau + \epsilon^2 q^2$ が負になるようであれば、その波数のオーダーパラメータの絶対値が大きくなれば自由エネルギーを小さくすることができるので、一様状態は不安定ということになる。 $\tau + \epsilon^2 q^2$ は $q = 0$ で最小となり、そのときの値は τ である。従って $\tau < 0$ となると一様状態は不安定となり、系は自発的に 2 つの相へと分離することになる。 $\tau \geq 0$ であれば一様状態は安定であり、相分離は起こらない。

$\tau < 0$ の場合を考える。相分離が生じたとすると、先ほどの議論のように 4 次項を無視すると自由エネルギーはどれだけでも下げられてしまう。しかし実際にはオーダーパラメータの絶対値が大きくなると 4 次項が効いてきて、どこかでオーダーパラメータが落ち着くはずである。相分離で究極的に行き着く先は空間的に 2 つの領域に分かれた状態であろうから、まずは空間依存性を無視してどのようなオーダーパラメータで安定となるかを調べる。もしオーダーパラメータが空間依存性を持たず $\psi(\mathbf{r}) = \bar{\psi}$ のように表現できれば $\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = 0$ であり、有効自由エネルギー汎関数は

$$\frac{\Delta\mathcal{F}[\bar{\psi}]}{k_B T} = V \left[\frac{1}{2} \tau \bar{\psi}^2 + \frac{1}{4} g \bar{\psi}^4 \right] \quad (7)$$

となる (図 1 参照)。ただし V は系の体積である。オーダーパラメータが安定となる値を $\bar{\psi}^*$ とすると

$$\left. \frac{\partial}{\partial \bar{\psi}} \Delta\mathcal{F}[\bar{\psi}] \right|_{\bar{\psi}=\bar{\psi}^*} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2}{\partial \bar{\psi}^2} \Delta\mathcal{F}[\bar{\psi}] \right|_{\bar{\psi}=\bar{\psi}^*} > 0 \quad (8)$$

となる必要がある。このような $\bar{\psi}^*$ は簡単に計算できて、

$$\bar{\psi}^* = \pm \sqrt{-\frac{\tau}{g}} \quad (9)$$

が得られる。 g が一定であれば、 τ が小さくなるほど $\bar{\psi}^*$ は大きくなることになる。つまり、 τ が小さくなるほど相分離がより強くなるということになる。

相分離した際に安定なオーダーパラメータの値が $\pm \sqrt{-\tau/g}$ となることはわかったが、実際にはこれらのオーダーパラメータを持った領域が空間中に分布しているはずである。しかも、オーダーパラメータの正負の異なる領域の間にはそれらをつなぐ領域が存在する。そのような領域は界面と呼ばれ、通常は相分離した領域の大きさと比べて幅が狭いことが多い。 $\tau < 0$ で相分離した場合のイメージは図 2(a) のような形である。相分離した 2 つの十分大きな領域があり、間に界面があるとすると。局所的に考えれば界面に垂直な向きに 1 次元

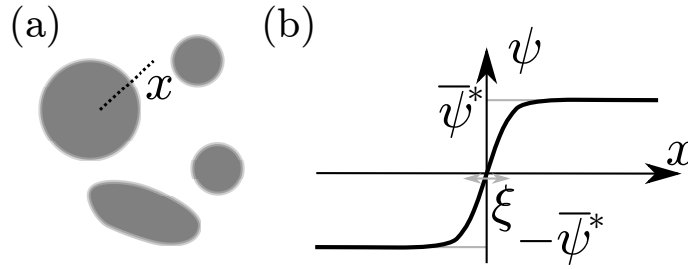


図 2: 相分離状態と界面のイメージ。(a) 相分離した系でのドメインのイメージ。白い部分と灰色の部分がそれぞれオーダーパラメータの異なる領域。(b) 界面プロファイルのイメージ。(a) における破線のように、界面に垂直な方向 x についてオーダーパラメータの変化を見る。界面 ($x = 0$) から十分離れるとオーダーパラメータは $\pm\bar{\psi}^*$ になる。界面の厚さの指標として ξ を使う。

的に座標を取って、その方向のオーダーパラメータの変化のみを考えればよいであろう。そこで、界面に垂直な方向を x 軸とし、 $x = 0$ で界面、 $x \rightarrow \pm\infty$ で $\psi(x) \rightarrow \pm\sqrt{-\tau/g}$ となっている場合を考える。(図 2(b) 参照。) 単位面積あたりの有効自由エネルギーを考えれば

$$\frac{\Delta\mathcal{F}[\psi(\cdot)]}{k_B T} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{2}\tau\psi^2(x) + \frac{1}{4}g\psi^4(x) + \frac{\epsilon^2}{2} \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 \right] \quad (10)$$

となる。この有効自由エネルギーに基づいて熱力学的に安定な界面の形状(界面プロファイル)を考える。

界面プロファイルは x の関数である $\psi(x)$ として表現されるから、有効自由エネルギー汎関数 (10) を最小化するような $\psi(x)$ を求めるために汎関数微分を使う。

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} \frac{\delta\Delta\mathcal{F}[\psi(\cdot)]}{\delta\psi(x)} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left[[\tau\psi(x) + g\psi^3(x)] \frac{\delta\psi(x')}{\delta\psi(x)} + \epsilon^2 \frac{d\psi(x')}{dx'} \frac{d}{dx'} \frac{\delta\psi(x)}{\delta\psi(x)} \right] \\ &= \tau\psi(x) + g\psi^3(x) - \epsilon^2 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \end{aligned} \quad (11)$$

従って、安定な界面プロファイルは以下の微分方程式の解として与えられる。

$$\tau\psi(x) + g\psi^3(x) - \epsilon^2 \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = 0 \quad (12)$$

ただし、 $\psi(x)$ は境界条件

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \psi(x) = \pm\bar{\psi}^* = \pm\sqrt{-\tau/g} \quad (13)$$

を満たすものとする。式 (12) の両辺に $d\psi(x)/dx$ をかけて少し変形すると

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{2}\tau\psi^2(x) + \frac{1}{4}g\psi^4(x) - \frac{1}{2}\epsilon^2 \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 \right] = 0 \quad (14)$$

とできる。両辺を x について 1 回積分して

$$\frac{1}{2}\tau\psi^2(x) + \frac{1}{4}g\psi^4(x) - \frac{1}{2}\epsilon^2 \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 = C \quad (15)$$

ただし C は定数である。 $x \rightarrow \pm\infty$ のときの境界条件 (13) から $C = -\tau^2/4g$ となり、

$$\epsilon^2 \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 = \frac{g}{2} [\psi^2(x) - \bar{\psi}^{*2}]^2 \quad (16)$$

と変形できる。従って

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = -\sqrt{\frac{g}{2\epsilon^2}} [\psi^2(x) - \bar{\psi}^{*2}] \quad (17)$$

となる。(右辺に $-$ が無いパターンも考えられるが、その場合 $x \rightarrow \pm\infty$ で $\psi(x) \rightarrow \pm\sqrt{-\tau/g}$ にならないので不適となる。) 式 (17) は変数分離形に変形して簡単に解くことができる。

$$\int \frac{d\psi(x)}{\bar{\psi}^{*2} - \psi^2(x)} = \sqrt{\frac{g}{2\epsilon^2}} \int dx \quad (18)$$

$$\frac{1}{\bar{\psi}^*} \tanh^{-1} \left(\frac{\psi(x)}{\bar{\psi}^*} \right) = \sqrt{\frac{g}{2\epsilon^2}} (x + C')$$

ただし C' は定数である²。界面では $\psi(x) = 0$ となっているはずなので、 $C' = 0$ となる。以上から

$$\psi(x) = \bar{\psi}^* \tanh(x/\xi) \quad (19)$$

が界面プロファイルとして得られる。ただし

$$\xi = \sqrt{\frac{2\epsilon^2}{-\tau}} \quad (20)$$

は界面の厚さを表すパラメータである。

得られた界面プロファイル (19) から、単位面積あたりの有効自由エネルギーを計算する。界面がなく $\psi(x) = \pm\bar{\psi}^*$ のときの有効自由エネルギーと比べると界面があることによって有効自由エネルギーが変化している。この変化分は界面が単位面積あたりに持つ余剰な有効自由エネルギーと解釈できる。これは界面張力 σ と呼ばれる。

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{k_B T} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{1}{2} \tau \psi^2(x) + \frac{1}{4} g \psi^4(x) + \frac{\epsilon^2}{2} \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 - \left(\frac{1}{2} \tau \bar{\psi}^{*2} + \frac{1}{4} g \bar{\psi}^{*4} \right) \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \epsilon^2 \left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)^2 = \frac{-\tau \epsilon^2}{g} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\xi^2 \cosh^4(x/\xi)} \\ &= \frac{2\tau^2 \xi}{3g} = \frac{(-2\tau)^{3/2} \epsilon}{3g} \end{aligned} \quad (21)$$

ただし、 $\int dx 1/\cosh^4(x) = 4/3$ を用いた³。 $\tau < 0$ のとき、 τ が小さくなって相分離が強くなるほど界面張力は上がっていくことがわかる。

2.3 臨界点周辺での振る舞い

界面について調べる前に、相分離の性質についてももう少し調べておく。前節で調べたように Ginzburg-Landau 自由エネルギーモデルは $\tau > 0$ のときは一様状態が安定だが、 $\tau < 0$ のときは 2 相に分離するのであった。 $\tau = 0$ は両者のちょうど間なので、臨界点と呼ばれる。 $\tau < 0$ のとき、 $|\tau| = -\tau$ は臨界点からのある種の距離と思ってよいであろう。実際の系においては温度を変えることで一様状態と相分離状態を行き来することが多い。そこで、 τ を温度に関係したパラメータだと思つと、

$$\tau \propto T - T_c \quad (22)$$

²積分の際に公式 $\int dx/(1-x^2) = \tanh^{-1} x$ を用いた。この公式は $x = \tanh y$ と積分変数を変換すれば容易に示すことができる。 $dx/dy = 1/\cosh^2 y$, $1 - \tanh^2 y = 1/\cosh^2 y$ より $\int dx/(1-x^2) = \int dy = y = \tanh^{-1} x$ 。

³ $d \tanh(x)/dx = 1/\cosh^2(x)$ および $\tanh^2(x) = 1 - 1/\cosh^2(x)$ より

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{\cosh^4(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} d(\tanh(x)) [1 + \tanh^2(x)] = \left[\tanh(x) + \frac{1}{3} \tanh^3(x) \right]_{-\infty}^{\infty} = \frac{4}{3}$$

のように表現できるものと期待できる。 T_c は臨界温度と呼ばれる。

上記の関係を認めると、 $T < T_c$ において相分離した際のオーダーパラメータは

$$|\bar{\psi}^*| \propto |T - T_c|^{1/2} \quad (23)$$

また、界面の厚さは

$$\xi \propto |T - T_c|^{-1/2} \quad (24)$$

となる。相分離している低温側から温度を上げていくと、 T_c に近づくとつれてどんどん界面が厚くなっていき、やがて厚さが発散すると解釈できる。

このような挙動は臨界点近傍で実験的に調べられているのだが、温度依存性は上記のような式にはならないことがわかっている。実際には $1/2$ や $-1/2$ のような指数ではなく、他の指数で表現されるような温度依存性が見られる。これは用いた近似の問題である。ここまでの解析では熱力学的に最安定な構造のみを考えてきたが、実際にはさまざまな構造の統計平均を考えねばならない。つまり、安定状態のまわりでのゆらぎの効果を考えねばならない。ゆらぎの効果を無視した計算は平均場近似と呼ばれる。ここで得られた結果は平均場近似の結果であり、指数に関して言えば実験とは合わない結果を与えてしまうということである。残念ながらゆらぎの効果をとり込むのは簡単ではないので、これ以上の計算を行うための方法はここでは示さない⁴。

3 界面

3.1 界面の有効自由エネルギー

前節での計算で、相分離した 2 相の間の界面は単位面積あたり界面張力分の余剰な有効自由エネルギーを持つことを求めた。相分離した系全体の有効自由エネルギーは界面張力 σ を用いて近似的に

$$\mathcal{F}(A) \approx A\sigma \quad (25)$$

と表現できる。ここで A は系に存在する界面の面積の和である。界面は少ない方がいいので、最安定状態においては A は許される形状の中で最も小さい値を取ることになる。

これを用いて界面形状について少し考えてみる。片方の相の中に少量入ったもう片方の相が分離しており、少量の相は連続的な体積 V の領域を形成しているとする (相分離ドメインと呼ぶ)。直感的には相分離ドメインは球形になりそうに思える。そこで、相分離ドメインの形状が球から少し変形した際に有効自由エネルギーがどう変わるかを見ることで球が安定かどうかを調べる。

真面目に界面形状を取り扱うのは大変なので、ここでは簡易的な手法を取る。界面の形状が球から大きく離れておらず、かつ滑らかであるとすると、中心からある方向の界面までの距離 r をすべての方向について指定すれば界面形状を指定したことになる。立体角を Ω で表現することにし、ある微小な立体角 $d\Omega$ 分の微小面積は $r^2(\Omega)d\Omega$ となる。また、この微小立体角分の微小体積は $r^3(\Omega)d\Omega/3$ となる。従って、領域全体の体積が一定値 V であるための条件は

$$\int d\Omega \frac{r^3(\Omega)}{3} = V \quad (26)$$

と書ける。体積一定の拘束条件のもとで界面の有効自由エネルギーを最小化するには、以下の有効自由エネルギーを最小とすればよい。

$$\mathcal{F}'[r(\cdot)] = \sigma \int d\Omega r^2(\Omega) + \lambda \left[\int d\Omega \frac{r^3(\Omega)}{3} - V \right] \quad (27)$$

⁴ゆらぎの効果を考えるためにはくり込み群の方法と呼ばれる手法を用いることになる。非線形性のために真面目にゆらぎを含めて計算することはできない。そこで、ある程度のスケールまでのゆらぎの効果を既に計算できたとして、そこからほんの少し大きなスケールのゆらぎを取り込むことを考える。このような手続きを繰り返していけば、各ステップでは線形の方程式を扱うだけですむようになる。

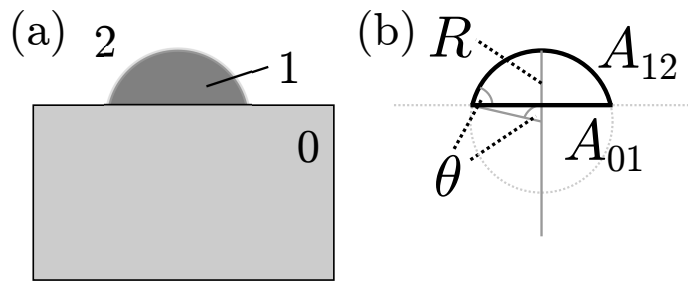


図 3: (a) 壁面上に付いた相分離ドメイン。0, 1, 2 はそれぞれ壁面と相分離している 2 つのドメインの濃度。(b) 相分離ドメインの形状を計算するための設定。ドメインを半径 R の球の一部とみなし、中心軸と壁面のなす角を θ とする。成分 0, 1 と 1, 2 の界面の面積 A_{01}, A_{12} から決まる有効自由エネルギーを最小とするような形状を求める。

ここで、 λ は Lagrange 未定乗数であり、その値は体積一定の条件から決まる。有効自由エネルギーを最小するには汎関数微分を考えてやればよいから、

$$0 = \frac{\delta \mathcal{F}'[r(\cdot)]}{\delta r(\Omega)} \Big|_{r(\cdot)=r^*(\cdot)} = 2\sigma r^*(\Omega) + \lambda r^{*2}(\Omega) \quad (28)$$

を満たす $r^*(\Omega)$ が求める界面形状である。式 (28) は簡単に解けて

$$r^*(\Omega) = r^* = -\frac{2\sigma}{\lambda} \quad (29)$$

が得られる。 $(r^*(\Omega) = 0)$ も方程式の解だが、それでは体積一定の条件を満たせないの不適である。) つまり、 $r^*(\Omega)$ は方向によらない定数 r^* である。Lagrange 未定乗数 λ は体積一定の条件から決まり、結局

$$r^* = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (30)$$

となる。従って予想通り界面の面積のもっとも少ない形状として球形になることがわかる。

ところで、ここで用いた Lagrange 未定乗数 λ はエネルギーを体積で割った次元を持っており、圧力に相当するものと解釈することができる。物理的には球状の相分離ドメインは界面の面積を減らそうとして内側に収縮しようとする力が働いているはずであり、この λ はそれを押し返している圧力に相当する。正確には内側と外側で同じ圧力がかかっていると打ち消しあうので、内側と外側の圧力差 ΔP に相当している。

$$\Delta P = -\lambda = \frac{2\sigma}{r^*} \quad (31)$$

この圧力差は Laplace 圧と呼ばれる。小さな球状ドメインになるほど Laplace 圧は高くなる。

3.2 壁面に付着した相分離ドメイン

相分離した 2 つの成分に加えて、変形しない平坦な壁面がある系を考える。片方の成分が十分に低ければ、壁面がなければ球状の相分離ドメインを形成するはずである。もし壁面に付着したほうがエネルギーが下がるのであれば、ドメインは一部境界が壁面にくっついて残りの境界がもう片方の相に接したような形となると考えられる (図 3(a))。

本節では球状ドメインを形成している成分を 1、周囲の成分を 2 と呼ぶことにする。また、壁面を成分 0 とする。このとき、成分 1 のドメインの形を球を平面で切り取った形で近似的に表現することにする。壁面に垂直で成分 1 のドメインの中心を通る軸を基準に考える。この軸と壁面とドメイン界面の交点のなす角を θ とする (図 3(b) 参照)。このとき、幾何学的にドメイン界面と壁面のなす角も θ となる (接触角と呼ばれる)。成分 0 と成分 1 の間、および成分 1 と成分 2 の間の面積はそれぞれ

$$A_{01} = \pi R^2 \sin^2 \theta, \quad A_{12} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (32)$$

となる。また、成分 1 のドメインの体積は

$$V = \int_{R \cos \theta}^R dz \pi(R^2 - z^2) = \frac{\pi R^3}{3}(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (33)$$

となる。

もし成分 1 のドメインが壁面に接していなければ、壁面は成分 2 に接していることになる。このとき、単位面積あたり成分 0 と成分 2 の間の界面張力 σ_{02} のエネルギーを持つと考えてよいであろう。もし壁面に成分 1 のドメインが接していれば、上述の状況と比べて単位面積あたり $\sigma_{01} - \sigma_{02}$ だけエネルギーが変化するはずである (σ_{01} は成分 0 と成分 1 の間の界面張力)。また、成分 1 と成分 2 の間の界面は単位面積あたり界面張力 σ_{12} だけのエネルギーを持つ。以上から、この系の有効自由エネルギーは以下のように表現できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(R, \theta) &= (\sigma_{01} - \sigma_{02})A_{01} + \sigma_{12}A_{12} \\ &= \pi(\sigma_{01} - \sigma_{02})R^2 \sin^2 \theta + 2\pi\sigma_{12}R^2(1 - \cos \theta) \end{aligned} \quad (34)$$

成分 1 の体積は一定になっているはずなので、 V を一定とするような拘束条件のもとで有効自由エネルギー (34) を最小化する R と θ が熱力学的に安定な形状を記述するはずである。これらを R^*, θ^* とすれば

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial \mathcal{F}(R, \theta)}{\partial R} \right|_{R=R^*, \theta=\theta^*} \\ &= 2\pi(\sigma_{01} - \sigma_{02})R^* \sin^2 \theta^* + 4\pi\sigma_{12}R^*(1 - \cos \theta^*) + \pi\lambda R^{*2}(2 - 3 \cos \theta^* + \cos^3 \theta^*) \end{aligned} \quad (35)$$

$$0 = \left. \frac{\partial \mathcal{F}(R, \theta)}{\partial \theta} \right|_{R=R^*, \theta=\theta^*} = 2\pi(\sigma_{01} - \sigma_{02})R^{*2} \sin \theta^* \cos \theta^* + 2\pi\sigma_{12}R^{*2} \sin \theta^* + \pi\lambda R^{*3} \sin^3 \theta^* \quad (36)$$

ただし λ は体積を一定に保つための Lagrange 未定乗数である。式 (35), (36) を整理して書き直すと

$$0 = 2(\sigma_{01} - \sigma_{02}) \sin^2 \theta^* + 4\sigma_{12}(1 - \cos \theta^*) + \lambda R^*(2 - 3 \cos \theta^* + \cos^3 \theta^*) \quad (37)$$

$$0 = 2(\sigma_{01} - \sigma_{02}) \cos \theta^* + 2\sigma_{12} + \lambda R^* \sin^2 \theta^* \quad (38)$$

となる。式 (38) に $\cos \theta^*$ をかけて式 (37) と足せば

$$0 = (\sigma_{01} - \sigma_{02}) + \sigma_{12}(2 - \cos \theta^*) + \lambda R^*(1 - \cos \theta^*) \quad (39)$$

が得られる。さらに、式 (39) に $1 + \cos \theta^*$ をかけて式 (38) を引けば

$$0 = (\sigma_{01} - \sigma_{02}) + \sigma_{12} \cos \theta^* \quad (40)$$

が得られる。変形すると

$$\cos \theta^* = \frac{\sigma_{02} - \sigma_{01}}{\sigma_{12}} \quad (41)$$

となる。すなわち、成分 1 のドメインと壁面のなす角 θ^* は 3 つの成分間の界面張力だけで決まるということである。式 (41) は Young の式と呼ばれる。

θ^* はドメインの体積 V には依存していない。大きなドメインでも小さなドメインでも、成分 1 と 2 と壁面との境界部ではすべて同じになるということである (図 4)。もし壁面 (成分 0) が成分 1, 2 のどちらとも同じ表面張力を持っているのであれば、 $\cos \theta^* = 0$ すなわち $\theta^* = \pi/2$ となる。このときドメインはちょうど半球状となる。壁面が成分 1 と相性がよければ ($\sigma_{01} < \sigma_{02}$)、 $\theta^* < \pi/2$ となり、ドメインは平べったい形状を取る。逆に壁面が成分 2 と相性がよければ ($\sigma_{01} > \sigma_{02}$)、ドメインは少し壁面から浮いたような形状を取る。なお、ドメインの半径 R^* は少し複雑だが以下のような形となる。

$$R^* = \left[\frac{3V}{\pi} \frac{\sigma_{12}^3}{(2\sigma_{12} + \sigma_{02} - \sigma_{01})(\sigma_{12} - \sigma_{02} + \sigma_{01})^2} \right]^{1/3} \quad (42)$$

こちらは当然だがドメインの体積 V に依存している。

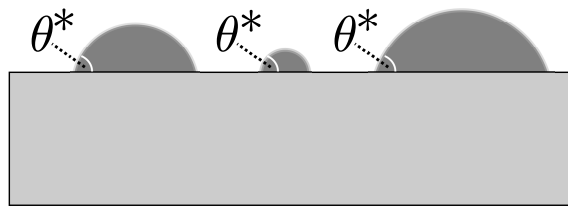


図 4: 壁面上に付いた体積の異なる相分離ドメイン。体積によらず、接触角 θ^* は一定となる。

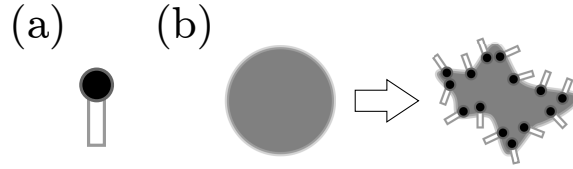


図 5: (a) 界面活性剤。黒い丸と白い四角の部分はそれぞれ異なる相分離ドメインと親和性が高く、界面活性剤は界面に局在化する。(b) 界面活性剤が存在することによって、熱力学的に安定な界面の面積が変化する。界面活性剤を入れれば界面積の大きな構造を安定化させられる。

3.3 界面活性剤

さて、ここまでの議論から界面が存在すると有効自由エネルギーは必ず上がってしまい、究極的には界面は可能な限り少なくなるということがわかった。ここで、界面活性剤を相分離した系に少量添加することを考える。界面活性剤は 2 種類の相それぞれに親和性の高い部分が化学的に結合されて単一の分子となっているような物質である (図 5(a))。界面活性剤はそれぞれの成分の相分離ドメイン中にあるよりも界面においてそれぞれに親和性の高い部分が 2 種類の相に別々に接しているほうが圧倒的にエネルギーが低い。そのため、界面活性剤を添加すると界面活性剤はほぼ全て界面に存在するとしてよいであろう。そうすると、界面活性剤の部分分配関数 $Z_{\text{surfactant}}$ は界面の面積を A として

$$Z_{\text{surfactant}}(A) = A^N \quad (43)$$

のようになるはずである。ただし N は界面活性剤分子の数である。従って界面活性剤の有効自由エネルギーは

$$\mathcal{F}_{\text{surfactant}}(A) = -Nk_B T \ln A \quad (44)$$

となる。これは界面活性剤のみの寄与であるから、ここに界面張力の寄与を加えた

$$\mathcal{F}(A) = \sigma A - Nk_B T \ln A \quad (45)$$

が系全体の有効自由エネルギーである。

熱力学的に最安定な界面の面積 A^* を求める。

$$0 = \left. \frac{\partial \mathcal{F}(A)}{\partial A} \right|_{A=A^*} = \sigma - \frac{Nk_B T}{A^*} \quad (46)$$

となるから、

$$A^* = \frac{Nk_B T}{\sigma} \quad (47)$$

となる。すなわち、界面活性剤の数 N が増えればその分だけ安定状態における界面が増えていくということである (図 5(b))。界面活性剤は界面部分に局在化しているだけだから、一見するとこの結果は不自然に見えるかもしれない。このような結果となったのは界面活性剤の並進エントロピーによるものである。界面上では界面活性剤の持つエネルギーは変わらないが、界面活性剤が存在できる面積が増えればその分並進エントロピーが増える。エントロピー的には界面が増える方が好ましいわけである。

適切な量の界面活性剤を加えることで、多数の界面を安定に保つことができるようになる。そのような状態においては相分離ドメインはごく小さなサイズにとどまり、放っておいても大きくなることはない。このような構造はマイクロエマルジョンと呼ばれる。マイクロエマルジョンは多数の界面を含むので、ほぼ 2 層に分離した単純な混合系とは異なる挙動を示す。例えば、マイクロエマルジョンに変形をかけると界面が変形し、有効自由エネルギーが増える。このとき、マイクロエマルジョンを構成する 2 つの相が互いに連続的につながっていると、有効自由エネルギーを減らすにはもとの状態に戻るより他に手が無くなる。従ってもとに戻ろうとする復元力が発生することになり、マイクロエマルジョンを構成する成分の大部分が液体であるにも関わらず弾性的に振る舞うことになる。