

## コロイド物理学のすすめ

マイクロエマルションを例に

好村 滋行

### 1. コロイド物理学とは

高校の化学の教科書によると、コロイドとは「コロイド粒子が他の物質中に分散した状態またはその物質」とあり、さらに、コロイド粒子については「直径  $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 、構成原子  $10^3 \sim 10^9$  個程度の粒子。電荷を帯びている」と書かれています。日本では「コロイド」という言葉を「膠（こう）質」と訳してきました。膠は「にかわ」とも読みますが、現代の我々にとっては、なんだか馴染みの無さそうな物質です。果してそうなのでしょうか？

「コロイド」という言葉は、100年以上前にイギリスの Graham という人によって、「クリスタロイド」（結晶質）と区別するために作られました。つまり、固体でも液体でもない、或はその両方の性質を兼ね備えたような物質の総称として使われたわけです。これまで、コロイドの研究は主に化学の一分野として発展してきたため、必ずしも物理学の重要な分野として認識されてきませんでした。しかし、歴史的には Brown に始まり、Faraday や Rayleigh, Helmholtz, Einstein, Gibbs, Debye などの錚々たる物理学者が、コロイドに関する重要な研究を行ってきました。

近年、物理学において、高分子やゲル、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ます。私はここで、複雑流体を扱う物理学を、敢えて「コロイド物理学」と呼びたいと思います。なぜならば、歴史的に見ると、複雑流体というのは正にコロイドのことであるからです。例えば、高分子物理学も、もとは「分子コロイド」と呼ばれる分野が独立に発展した「高

分子化学」が基礎になっており、そこに物理学の新たな視点（スケールリングや普遍性などの概念）を導入することによって、物理学において重要な分野として確立しました。物理学者の間では、コロイドという言葉が、ともすれば剛体球のサスペンションだけを指すように誤解されているのは残念なことです。さらに、「複雑流体」は、最近流行している「複雑系」と混同されることが多いのも事実です。いずれにせよ、「コロイド物理学」という文字が活字となって印刷されるのは、恐らくこの原稿が日本で最初でしょう。

### 2. 現象論的アプローチ

さて、Graham から 100 年経った今日、改めてコロイドというものはどのように捉えたらよいのでしょうか？ 現在、この言葉の厳密な定義があるわけではありませんが、私の理解では、コロイド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（ $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{m}$  程度）の構造を持つものを指します。このように考えると、我々が習った高校の化学におけるコロイドの定義も、まんざら悪いものではありませんね。

残念ながら、短い本稿では、コロイドのすべてを概観することはできません。化学の視点によるコロイドの解説は、文献 1) を参照して下さい。ここでは、界面活性剤を含む系を例にして、コロイド物理学のスピリットを紹介したいと思います。因みに、界面活性剤の系は、化学の分野では「会合コロイド」という分野に属します。その他では、前述の「分子コロイド」、サスペンションやエマルションを扱う「分散コロイド」<sup>2)</sup> という分野があります。

全体を通して強調したい点は、コロイドのような物質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、ということです。このようなアプローチは、液晶と高分子の理論に対して、1991年にノーベル物理学賞が与えられた de Gennes によって開拓されたものです。このような研究の方向性が、物理学としてどのような新しい概念を獲得したかということについて、Witten の素晴らしいレビュー<sup>3)</sup> がありますので、一読をお薦めします。また、複雑流体についての短い解説としては、文献 4) が適当でしょう。

### 3. 界面活性剤

水と油を混合して常温で放置しておく、やがて二相に分離して、上下の油と水の間に、水平な界面を形成します。サラダにかけるドレッシングを、使う前によく振るのは、誰しも経験することでしょう。これは、水と油が、それらの間の接触面積をできるだけ小さくしようとする傾向を持つためであります。言い換えると、水と油の間には、大きな値の表面張力 ( $3\text{--}5 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ ) が働いているのです。ところが、ここに「界面活性剤」と呼ばれる分子を加えると、系の性質は一変します。界面活性剤 (以下、活性剤と略す) の特徴は、一つの分子の中に、水によく馴染む部分 (親水基) と、水に溶けない部分 (疎水基) を併せ持っていることです。疎水基は炭化水素鎖から成ることが多く、基本的に油と同じ成分でできています。

活性剤溶液の特徴はすべて、水に溶けない疎水基が、親水基の存在によって、水の中に「むりやり」溶かされることから生じます。すなわち、水中に油が存在すると、活性剤は疎水基を油の方に向けて「配向吸着」することによって、水との接触を避けようとしています。この結果、水と油間の実効的な表面張力が著しく低下することになります。こうしてできた、水と油が混ざった溶液を「マイクロエマルション」といいます。重要なことは、マイクロエマルションが熱力学的に安定であるという点です。

活性剤の存在によって、なぜ表面張力が下がるのか、もう少し詳しく触れておきましょう。それは、以下のような分子吸着のメカニズムによります。簡単のために、ほとんど水にも油にも溶けない活性剤を考えます。

この活性剤を水と油の系に加えていくと、活性剤はまず水と油間の界面に吸着され、活性剤分子一個当たりの面積  $\Sigma$  は減少していきます。しかし、界面に分子を無限に詰め込むことはできないので、やがて  $\Sigma$  は最小値  $\Sigma_0$  をとるでしょう。それ以上、活性剤の量を増やすと、より多くの活性剤を吸着させるために、今度は  $\Sigma \approx \Sigma_0$  を保ったまま、水と油はお互いに入り組んだ複雑な構造をとって、界面の面積を稼ぎます。この状態の界面を「飽和」しているといいます。平らな膜面の、分子一個当たりの自由エネルギーを  $f_0$  とすると、飽和状態は

$$\left( \frac{\partial f_0}{\partial \Sigma} \right)_{\Sigma=\Sigma_0} = 0 \quad (1)$$

を意味し、表面張力は実効的に効かなくなるのです。

さらに活性剤の濃度を増やすと、疎水基同士が集まって水との接触を避ける以外方法がなくなります。このようにして、活性剤の水溶液中での「自己会合」現象が起こり、ミセルやベシクル、その他の多彩な液晶構造 (ラメラ相、ヘキサゴナル相、キュービック相など) を形成することが知られています。活性剤の応用は、基本的にこの吸着または会合の性質を利用したもので、身の回りの例では洗剤や食品、化粧品など、列挙にいとまがありません。活性剤や膜について、物理的視点で書かれた本をいくつか挙げておきますので、是非そちらの方も参照して下さい<sup>5-10)</sup>。

### 4. マイクロエマルションの相挙動

マイクロエマルションには、基本的に三つのタイプがあります。図 1 を見て下さい。まず、O/W (oil-in-water) マイクロエマルションでは、メソスコピックサイズの油滴が水中に分散しています。O/W マイクロエマルションは、油の過剰相と共存することができます (図 1 (a))。これらの二相間の、巨視的な表面張力は非常に小さくなることが知られています ( $10^{-4} \text{ J/m}^2$ )。W/O (water-in-oil) マイクロエマルションでは、すべてが逆になります。この相は、水の過剰相と共存し、その場合の二相間の表面張力も非常に小さな値をとります (図 1 (c))。これ以外に、ある条件のもとでは、三相共存という状況が実現します。共存する三相の中で、真中の相は「ミドル相」とも呼ばれ、ほぼ等量の水と油がお互いに複雑に入り組んで、スポンジのような双連結構造をとっています (図 1 (b))。この構造の典型

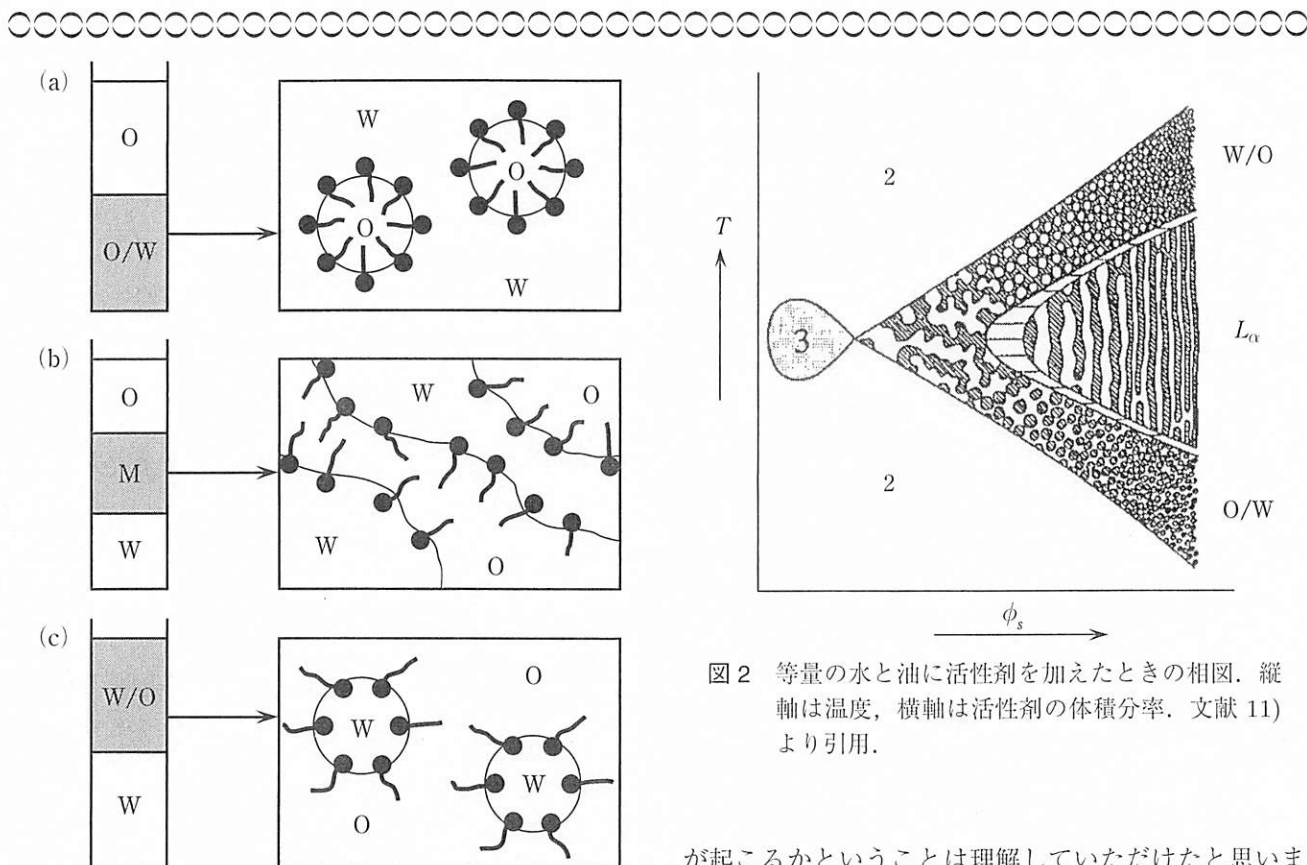


図1 左は試験管内の相分離の様子. 右はマイクロエマルジョンのマイクロ構造. 活性剤の親水部は黒丸, 疎水部は実線で表している. (a) 過剰な油と共存する O/W マイクロエマルジョン (二相共存). (b) 過剰な油および水と共存するミドル相. ミドル相は双連結構造を持つ (三相共存). (c) 過剰な水と共存する W/O マイクロエマルジョン (二相共存).

図2 等量の水と油に活性剤を加えたときの相図. 縦軸は温度, 横軸は活性剤の体積分率. 文献 11) より引用.

的な大きさは  $10^{-9}\text{m}$  程度です.

マイクロエマルジョンは, 温度や成分比を変化させると, 一般的に複雑な相挙動を示します. 図2では, 等量の水と油に活性剤を加えていったときの相図 (概略図) を, 縦軸を温度として描いてあります. 図中の  $L_\alpha$  はラメラ相, また, 2, 3 はそれぞれ二相共存, 三相共存状態を意味します. ラメラ相と二相共存状態の間は一相状態になっています. この相図は, 形から “fish” と呼ばれます. この相図によると, 三相共存はある温度範囲や成分範囲のみで起こり得ることがわかります. 一相状態の双連結マイクロエマルジョンは, fish の尻尾のつけ根で現れ, さらに活性剤の量を増やすとラメラ相になります. fish の背骨に相当する温度では, 活性剤の強さが, 水と油に対してちょうどバランスしています.

水と油に活性剤を加えただけで, いかに複雑な状況

が起こるかということは理解していただけだと思います. このように多彩な振舞いを, 分子一個一個の状態や, すべての分子間の相互作用を考慮して再現するのは, 例えば分子動力学シミュレーションを行うにしても, 現代の計算機的能力では到底不可能なことです. もしかしたら, 将来において可能になるかも知れませんが, やはり物理をやる立場としては, 何かしら工夫をして現象を理解したいものです. 極論すれば, 物理学とは「近似の仕方」を与える学問である, といえましょう. ただし, その近似は的を得たものでなければいけません. 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ります. 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」と呼びます.

以下では, マイクロエマルジョンを例にして, 幾つかの現象論的アプローチについて説明します. 便宜上, 格子モデル, Ginzburg-Landau 理論, 膜の弾性論の三つに大別して話を進めます.

## 5. 格子スピンモデル

最も簡単な例として,  $\sigma_i = \pm 1$  というスピン変数で表されるイジングモデルを考えます. 格子上的任意のスピン配置を, 次のようにしてマイクロエマルジョン

に対応させることができます。すなわち、隣り合う格子上のスピンの、ともに上向きの場合には、それらの格子をつなぐボンド上に、「水」分子が存在するとします。同様に、隣り合うスピンのともに下向きの場合には、ボンド上には「油」分子が存在します。さらに、上向きスピンと下向きスピンの隣り合う場合には、活性剤分子の「親水部」が上向きスピンの、「疎水部」が下向きスピンのに対応すると考えます。すると、ある格子上の1個のスピンの、複数（立方格子であれば6個）の異なる分子に共有されることとなります。

このような考察に基づいて、臨界現象の研究で有名な Widom は、次のようなハミルトニアンを考えました。

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - M \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i \sigma_k. \quad (2)$$

ここで、最初の和は隣接格子対、第二項の和は格子定数の2倍だけ離れた格子対についてとります。相互作用エネルギーは、それぞれ  $J > 0$ ,  $M < 0$  のように選びます。この組み合わせでは、 $++--++--$  のようなスピン配置のエネルギーが低くなり、順に水、活性剤、油、活性剤、水... のように対応します。Widom のモデルでは、水や油の過剰相、一様相、ラメラ相などが記述できます。

もちろん、Widom のモデルは最も簡単な（しかし意味のある）格子スピンモデルの一例に過ぎず、これで説明できる現象もあれば、そうでないものもあります。そのような視点で、格子スピンモデルの様々な拡張が行われています。例えば、スピン変数が  $S_i = +1$  (水),  $S_i = -1$  (油),  $S_i = 0$  (活性剤) の三つの値をとる「三分モデル」や、活性剤の配向性を考慮した「ベクトルモデル」などが提案され、前述の相挙動を再現する試みがなされてきました。格子スピンモデルの詳細については、文献7)を参照して下さい。

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します。しかし、分子の内部構造はほとんど無視していますし、何よりも重要な点は、 $J$  や  $M$  のような相互作用エネルギーが、あくまでも「現象論的」であるということです。従って、ハミルトニアンから出発するアプローチではありますが、量子力学的に計算される、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ります。それにもかかわらず、いや、むしろだからこそ、格子スピンモデルによって、マイクロエマル

ションの様々な性質が再現されることは、注目すべきでしょう。

## 6. 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ります。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）となります。Ginzburg-Landau 自由エネルギーは、原理的には前節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りますが、実際には系の対称性から決められるものです。

具体的な例を挙げて説明しましょう。秩序変数として、局所的な水と油の濃度差  $\psi(\mathbf{r})$  を導入します。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は、

$$F = \int d\mathbf{r} [A(\nabla^2 \psi)^2 - B(\nabla \psi)^2 + C\psi^2] \quad (3)$$

で与えられます。ただし、現象論的係数  $A, B, C$  はすべて正の定数です。一般的に、これらの係数と(2)式の  $J$  や  $M$  との間の対応関係を求めることができます。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ました。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持ち、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ます。(3)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ます。その他にも、例えば、水と油を等体積に保ったまま、活性剤の濃度を増やすと、ピークの位置は高波数側に移動し、ピーク値は減少します。このような効果はすべて、(3)式の現象論的係数  $A, B, C$  を変化させることによって説明できます。

もちろん、(3)式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、例えば、このままでは一相状態しか記述できません。Gompper と Schick は(3)式を拡張して、三相共存を表現する自由エネルギーを提唱しました<sup>7)</sup>。彼らのモデルでは、(3)式の  $C\psi^2$  を三つの極小を持つポテンシャルで置き換え（例えば、 $\psi^6$ まで展開する）、 $B$  の  $\psi$  依存性も考慮するなどの工夫をしています。

(3)式を用いると、 $C > 0$  であるため、マイクロエ

マルションは高温相（一様相）として表現されていることとなります。すなわち、熱的な揺らぎによって、局所的な構造が誘起されると考えるわけです。この点をふまえた上で、(3) 式の別の拡張として、活性剤の濃度  $\rho$  を新たな秩序変数として導入し、 $\psi$  と  $\rho$  の二つの秩序変数を用いて、自由エネルギーのモデルを構築する方向性もあります<sup>12)</sup>。その際、 $\psi$  と  $\rho$  の間で、どのようなカップリングを導入するかが重要になります。マイクロエマルションの場合、系の対称性から、 $\rho\psi^2$ 、 $\rho(\nabla\psi)^2$ 、 $\psi^2(\nabla^2\rho)$  などのカップリング項が許されることとなります。特に、 $\rho(\nabla\psi)^2$  というカップリングでは、水と油の界面に活性剤が吸着することが表現できます。ただし、このモデルでは、マイクロエマルションは低温相として表現されていることに注意する必要があります。一変数モデルとは本質的な違いがあります。このように、マイクロエマルションの記述には、まだまだ原理的な問題が残されているといえるでしょう。

## 7. 膜の弾性論

前述のように、活性剤はある濃度以上になると、水と油の間で単層膜を形成します。活性剤分子は単層膜の面内で流動性を持ち、膜全体を二次元流体とみなすことができます。このように、膜面ありきとしてその弾性的、統計的性質を議論するのが膜の弾性論の立場です。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ります。

膜の局所的な自由エネルギーは、分子当たりの面積  $\Sigma$  と、膜面の形状を表す二つの主曲率  $c_1 = 1/R_1$  と  $c_2 = 1/R_2$  を用いて記述されます。ただし、 $R_1$  と  $R_2$  は主曲率半径です。3節で説明したように、飽和した膜面では、 $\Sigma \approx \Sigma_0$  のようにほぼ一定です。そのため、単位面積当たりの膜面の自由エネルギーとしては、 $f = f(c_1, c_2)$  の形のものを考えればよく、

$$f = \frac{1}{2}\kappa(c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa}(c_1 - c_2)^2 \quad (4)$$

で与えられます。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」と呼ばれることに注意して下さい。 $\kappa$  と  $\bar{\kappa}$  は、独立な弾性定数です。「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します。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  $c_0 > 0$  とします。(4) 式の弾性エネルギーは  $c_1 = c_2 = c_0$  で最小になることに注意して下さい。

以下では、 $\kappa$  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説明します。水と油がほぼ等量で、少量の活性剤を含む系を考えましょう。すなわち、水と油と活性剤の体積分率をそれぞれ  $\phi_w, \phi_o, \phi_s$  として、 $\phi_w \approx \phi_o \gg \phi_s$  とします。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します。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ます。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  $\phi_s = n4\pi l/c_0^2$  となります。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、 $\phi_{o/w} \approx \phi_s/(3lc_0)$  の関係が成り立ちます。従って、 $\phi_s$  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、4節で述べた二相共存状態になります。これを「エマルション化失敗」といいます。

さて、このようにしてできた二相間（水、油間ではない）の表面張力は、どのようになるのでしょうか？油とO/W マイクロエマルションの間の界面は平坦ですから、 $c_1 = c_2 = 0$  であり、当然最適な曲率ではありません。膜面が飽和した状態で面積を増やすためには、単層膜を最適に折り畳む必要があります。エントロピーの効果を無視すれば、面積を  $\delta A$  だけ増やすために必要なエネルギーは、 $\delta F = [f(c_1 = c_2 = 0) - f(c_1 = c_2 = c_0)]\delta A = 2\kappa c_0^2 \delta A$  です。よって、実効的な表面張力は、

$$\gamma = \frac{\delta F}{\delta A} = 2\kappa c_0^2 \quad (5)$$

で与えられます。典型的な値として、 $\kappa \approx 1k_B T$ 、 $1/c_0 \approx 10^{-8}\text{m}$  とすると、 $\gamma \approx 10^{-4}\text{J/m}^2$  となり、4節で述べた値と定性的に一致しています。

活性剤の濃度を増やしていけば、すべての油を水に溶かすことができます。そうすると、一相状態のマイクロエマルションが得られます。このときの活性剤の濃度は、ほぼ  $\phi_s \approx (3lc_0)\phi_o$  で与えられます。

## 8. 双連結マイクロエマルション

再び  $\phi_w \approx \phi_o \approx 1/2 \gg \phi_s$  で、しかも  $c_0 \approx 0$

の場合を考えます。すると、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す。ラメラ相において、単層膜間の距離はおおよそ  $d = l\phi_o/\phi_s \approx l/(2\phi_s)$  で与えられます。しかし、 $\phi_s$  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の方が安定であることが知られています。この相を説明するためには、前節で無視したエントロピーの効果が重要となります。

実験より、 $\kappa$  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ます。ここで重要な長さは、「不屈長」と呼ばれるもので、

$$\xi \approx a \exp\left(\frac{\kappa}{k_B T}\right) \quad (6)$$

で与えられます (ただし、 $a$  は分子のサイズ)。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ます。不屈長の値は、典型的には  $\xi \approx 10^{-8}$  m 程度です。 $d < \xi$  (すなわち  $\phi_s > l/\xi$ ) のとき、ラメラ相は安定化されます。逆に、 $d > \xi$  (すなわち  $\phi_s < l/\xi$ ) であれば、膜はエントロピーを稼ぐために、大きく揺らぎます。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ます。それでは、 $\phi_s$  が小さいときに、なぜ一相状態ではなく、三相共存状態になるのでしょうか？

これは、以下のようにして定性的に理解することができます<sup>13)</sup>。系全体を、一辺が  $\lambda$  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します。単位体積中のセルの数は  $1/\lambda^3$  です。隣り合うセルが水と油で占められているとき、間の界面に活性剤が吸着していると考えます。水と油のセルの混合エントロピーは

$$S = (k_B/\lambda^3)[\phi_w \log \phi_w + \phi_o \log \phi_o] \quad (7)$$

のように、セルの数に比例して増えます。従って、 $\lambda$  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します。その結果、過剰な水や油が分離してしまいます。しかし、 $\lambda$  が不屈長  $\xi$  と同程度になると、弾性エネルギーで損をすることになります。結局、ミドル相は  $\xi$  のオーダーで、ランダムな状態になっています。

## 9. 高分子マイクロエマルション

最後に、少し話題を変えて、最近見つかった高分子系

におけるマイクロエマルションについて説明しましょう。ここでは、ブロックコポリマー (以下、ブロックと略す) と呼ばれる、二種類の非相溶性高分子を結合した高分子が、重要な役割を果たします。A モノマーと B モノマーをつなぎ合わせた AB ブロックでは、A の部分同士、B の部分同士がそれぞれ集まって、ドメインを形成しようとしています。ところが、それぞれのドメインの大きさは、高分子の長さを超えることがないため、系はマクロに相分離することができません。このような現象は、「マイクロ相分離」と呼ばれます。マイクロ相分離の結果、様々な周期構造が生まれることが知られています<sup>14)</sup>。

さらに、AB ブロックを A ホモポリマー (A モノマーだけから成る高分子) および B ホモポリマーと混ぜ合わせると、AB ブロックが二種類のホモポリマー間の界面に吸着することによって、ちょうど活性剤のような役割を果たします。ブロックが会合すると、もちろん、混合のエントロピーは損をします。さらに、高分子に特有な性質として、ブロックが界面に吸着すると高分子が引き伸ばされ、伸長のエントロピーも損をすることになります。また、ブロックはそれだけで種々の秩序構造を形成することができますが、低分子の活性剤ではそのようなことは起こりません。以上のような点において、高分子系と低分子系は異なりますが、形成される秩序構造は水、油、活性剤の三元系とほとんど一致しています。

その中でも、特に最近注目を集めたのは、高分子三元系においても双連結マイクロエマルションが存在することを、Bates らが発見したことです<sup>15)</sup>。彼らは、電子顕微鏡写真の解析から、ラメラ相と二相共存状態の間に、乱れたマイクロエマルション相が存在することを示しました。得られた画像が、いわゆる水、油、活性剤が作る双連結マイクロエマルションの電子顕微鏡写真と酷似しているため、彼らはこの相を「高分子マイクロエマルション」と呼びました。Bates らは、ホモポリマーによって膨潤したラメラ相の秩序が、熱的なゆらぎによって破壊され、乱れたマイクロエマルション相が出現すると考えています。

一般に高分子は、各々の分子がたくさんモノマーで構成されているため、ゆらぎの影響が少ないことが特徴的です。従って、いわゆる平均場近似的な取り扱いであっても、実際の系をかなり定量的に説明できます。高分子系に対するセルフコンシステントな平均場

理論の枠組は、30年以上前に Edwards によって定式化されており、最終的には、外場中の一本の高分子鎖を解くことに問題が帰着されます。ところが、Edwards の理論は、高温相のような一様状態を扱うのには適していますが、ドメイン構造を作っている系の取扱いは難しいという問題がありました。そのため、Edwards の理論にさらに近似を加える形で、様々な理論が考えられてきました。しかし、近年、セルフコンシステントな平均場理論に対して、近似を使わず直接に解く、という方法が Matsen らによって示されました<sup>16)</sup>。彼の方法では、構造の対称性を仮定した上で関数を完全系で展開し、その展開係数を数値計算によって求めます。Matsen の計算により、ブロックの様々な近似理論が、統一的に整理されるようになりました。

筆者らも、Matsen とは異なる方法でセルフコンシステントな平均場を解き、高分子三元系におけるマイクロエマルジョンの物理的な起源を調べています。その結果、マイクロエマルジョンは必ずしも熱揺らぎによって誘起されるものではなく、秩序構造のないミクロ相分離として捉えられることを主張しています<sup>17)</sup>。図3では、そのような計算で得られた、高分子マイクロエマルジョンの一例を示しています。

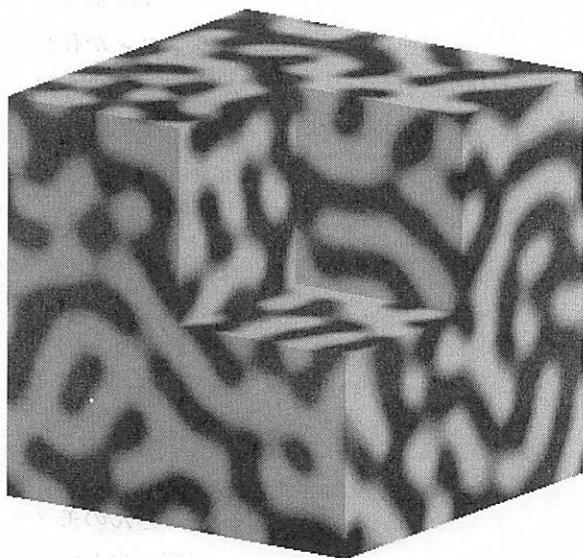


図3 セルフコンシステントな平均場理論を用いて得られた、双連結構造をもつマイクロエマルジョン。黒い部分と白い部分が、それぞれ油と水が多い部分に対応する。

## 10. 終りに

本稿では、コロイドの一例として、マイクロエマルジョンを取り上げ、主に熱統計力学の立場から、どのような研究がなされているかを大雑把に説明してきました。マイクロエマルジョンに関しても、水と油の量がほぼ等しい場合に注目して話を進めてきました。最近の新しい研究では、油の量が少ない領域で、油の部分がチューブ状のネットワークを形成していることが分かり、これを説明する興味深いモデルも提案されています<sup>18)</sup>。さらに、活性剤や膜の物理学は、高分子物理学とは独立に発展してきましたが、最近では、活性剤と高分子の相互作用にも注目が集まっています。

繰り返しになりますが、コロイド物理学で一貫している立場は、現象論的アプローチということですが、これは決して大まかということではなく、むしろ鋭い物理的センスが要求されるものです。今後若い優秀な研究者が、コロイド物理学に興味を持つことを期待します。共同研究者の樹神弘也さんに感謝します。

## 参考文献

- 1) 日本化学会編, 「コロイド科学 I, II, III, IV」, 東京化学同人 (1995-1996).
- 2) A.P. Gast and W.B. Russel, *Physics Today* **51**, Dec. 24 (1998).
- 3) T.A. Witten, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S367 (1999).
- 4) W.M. Gelbart and A. Ben-Shaul, *J. Phys. Chem.* **100**, 13169 (1999).
- 5) J.N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press (1992) (邦訳: 近藤保, 大島広行訳, 「分子間力と表面力」, 朝倉書店 (1996)).
- 6) S.A. Safran, "Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes", Addison-Wesley (1994) (邦訳: 好村滋行訳, 「コロイドの物理学」, 吉岡書店出版予定 (2000)).
- 7) G. Gompper and M. Schick, "Self-Assembling Amphiphilic Systems", Academic Press (1994).
- 8) Edited by W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul, and D. Roux, "Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers", Springer-Verlag (1994).
- 9) Edited by R. Lipowsky and E. Sackmann, "Structures and Dynamics of Membranes", Vol. 1, 2, Elsevier (1995).
- 10) 好村滋洋, 日本物理学会誌 **54**, 164 (1999).
- 11) R. Strey, *Colloid. Polym. Sci.* **272**, 1005 (1994).
- 12) S. Komura and H. Kodama, *Phys. Rev. E* **55**, 1722 (1997).
- 13) D. Andelman, M.E. Cates, D. Roux, and S.A. Safran, *J. Chem. Phys.* **87**, 7229 (1987).
- 14) F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Physics Today*



- 52, Feb. 32 (1999).
- 15) F.S. Bates, W.W. Maurer, P.M. Lipic, M.A. Hillmyer, K. Almdal, K. Mortensen, G.H. Fredrickson, and T.P. Lodge, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 849 (1997).
- 16) M.W. Matsen and F.S. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- 17) H. Kodama and S. Komura, in preparation.
- 18) T. Tlusty, S.A. Safran, R. Menes, and R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2616 (1997).
- (こうむら・しげゆき, 九州工業大学情報工学部)

好評発売中!!

# サイエンス物理学辞典

A. アイザクス編 永田一清監訳  
四六判 本体 3300 円

英国の物理学の伝統に根差した、定評あるオックスフォード大学出版局刊行の原書の日本語版。物理学の全領域にわたる基本用語を収載し、さらに数学や宇宙物理、金属学、エレクトロニクス、物理化学などの関連項目をも加えた、実用に好適なハンディな辞典である。とくに内容については up-to-date なものであるよう留意して、原子核物理、素粒子物理、量子論や固体物性における基本項目を充実させている。広汎な物理学の世界への格好のガイドブック。気軽に引ける便利さを損なわないよう配慮された、得がたい辞典として広く薦められる。

表示価格は税抜きです

[サイエンス社]