

## 膜の物理学

九州工業大学情報工学部 好村滋行

高分子、液晶、膜、ゲル、コロイド、分散系などのいわゆる Complex Fluids (複雑流体) と呼ばれる物質を対象とする研究は、非線形・非平衡の統計物理学に関連する新しい問題を提供してくれるため近年盛んに研究されている。一方これらの物質は工業的応用の観点から言えば、流体の性質を外から制御しやすいため、Smart Fluids と呼ばれることもあり、大変応用範囲の広い機能性材料でもある。その中でも特に、洗剤などで知られる界面活性剤分子を含む系の性質は物性物理学 (複雑流体、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)、他分野との境界領域として生物物理学 (生体膜)、物理化学 (コロイド、界面活性剤)、数学 (極小曲面) など多方面から注目を集め、飛躍的に研究が進められてきた。

水と油を混合して常温で放置しておく、やがて系は二相に分離して、上下の油と水の間に水平な界面を形成する。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もつためであり、言い換えると、水と油の間には表面張力が働いているのである。ところが、ここに界面活性剤 (surfactant=surface-active agent) を加えると系の性質は一変する。界面活性剤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、又は親油基) を合わせもっている。疎水基は炭化水素鎖からなることが多く、基本的に油と同じ成分でできている。このように界面活性剤は、水と油を同時に好む性質をもっているため、両親媒性物質ともよばれる。

さて界面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「無理矢理」溶かされることから生じる。すなわち水中に油が存在すると、界面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する。この結果、水と油のあいだの有効表面張力が著しく低下することになる。さらに界面活性剤の濃度を増やしたり、或は水だけに界面活性剤を加えた二元系の場合では、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る。このようにして、界面活性剤の水溶液中での会合現象が起こり、ミセル、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・ダイヤモンド相等) を形成することが知られている。界面活性剤の応用は基本的にこの吸着又は会合の性質を利用したもので、身の回りの例では、洗剤、食品、化粧品、農業、顔料、セメント、柔軟剤、乳化、薬物伝達システム、人工ワクチン等列挙にいとまがない。

これまで界面活性剤の研究は主にコロイド化学の一分野として発展してきた。今日化学ではコロイドの分類として「分子コロイド」、「分散コロイド」、「会合コロイド」の三種類に分けることが一般的である。「分子コロイド」の分野は高分子化学として発展し、「分散コロイド」とはサスペンションやエマルジョンを指す。界面活性剤の系は「会合コロイド」に属するわけであるが、ここでは主に理論物理の立場から最近この系に対してどのようなアプローチがなされてきたかを簡単にレビューするつもりである。

理論の話に入る前に、界面活性剤のを含む系の相挙動について簡単に触れておこう。図

1の左は水・油 (octane) ・界面活性剤 ( $C_{10}E_5$ ) の三成分系の  $44.6^\circ\text{C}$  におけるギブスの三角図である (R. Strey, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97, (1993) 742 より転載)。図中の  $L_\alpha$  はラメラ相 (液晶のスメクティック相に対応)、1、2、3 はそれぞれ一相状態、二相共存、三相共存を意味する。三相共存状態では界面活性剤が多量の水と油を吸収した界面活性剤相と、吸収しきれない水と油の三相が共存する。この界面活性剤相は光を散乱し、重力のもとで油と水の間位置することからミドル相とも呼ばれ、そこでは体積比がほぼ1:1の水と油がそれぞれ連続的につながった bicontinuous な構造 (界面活性剤も考慮すると tri-continuous) をとっていることが様々な実験で確かめられている。さらに界面活性剤の濃度を増やしていくと、界面活性剤相だけの一相状態になり、これをマイクロエマルションと呼ぶこともある。(本来「マイクロエマルション」という言葉は Schulman によってほぼ透明な超微細な液滴からなるエマルションについて命名されたが、その後、水・油・界面活性剤三成分系で水と油を大量に溶解した熱力学的に安定な一相系を指すようになった。) さらにギブスの三角図に垂直な方向に温度軸をとることによって、この系の相プリズムを描くことができる。この相プリズムを水と油の比が1:1のところまで切った断面が図1の右に模式的示してある (R. Strey, Colloid Polym. Sci. 272, (1994) 1005 より転載)。(この図を形から“fish”と呼ぶ。) この図から三相共存はある温度範囲のみで起こり得ることがわかる。

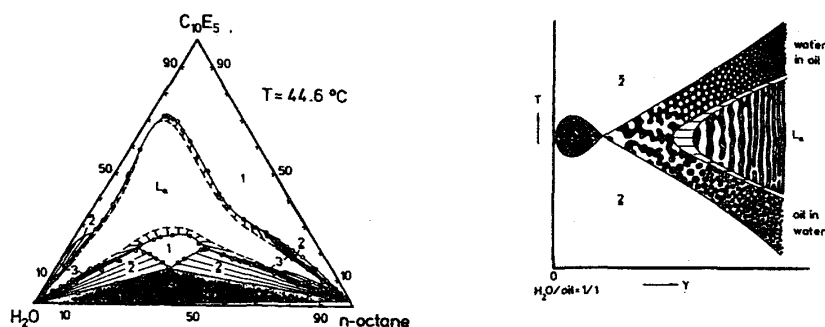


図 1: 水・油・界面活性剤のギブスの三角図と相プリズムの断面

以上のような水・油・界面活性剤の三成分系に対する理論的なアプローチは、それぞれの現象に関与する特徴的な長さやエネルギーのスケールによって (1) ミクロなモデル、(2) Ginzburg-Landau 理論、(3) 膜の弾性論、の三つに大別して議論することが可能であろう。[3] これからそれぞれについて順に簡単に述べていく。

### (1) ミクロなモデル

ここで問題となる長さのスケールはおおよそ分子の大きさに対応する。また相互作用としては極性部間同士 (水と活性剤の頭部) または非極性部間同士 (油と活性剤の炭化水素鎖部) の近距離引力相互作用を考慮することになる。ただし分子の内部構造はほとんど無視してしまう。多くの場合は格子上的スピンのモデルと対応し、これまでに様々なモデルを用いて上述の相挙動を再現する試みがなされてきた。例えば古くは臨界現象で有名な Widom らの Widom-Wheeler モデルに始まり、その後 Alexander モデル、三成分モデル、ベクトルモ

## 研究会報告

デル等が提唱されてきた。これらのモデルの詳細については [3,4] のレビューを参照されたい。

## (2) 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。Ginzburg-Landau 自由エネルギーは原理的には (1) のミクロなモデルを粗視化することによって得られるが、実際には系の対称性から決められることが多い。秩序変数  $\psi$  を局所的な水と油の濃度差とすると、Teubner と Strey によって提唱されたマイクロエマルジョンを表現する最も簡単な自由エネルギーは

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

である。ただし  $A$ 、 $B$ 、 $C$  はすべて正の定数である。この式はそもそもミドル相 (マイクロエマルジョン) の X線や中性子小角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とらえている。なお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、ピーク値は減少する。

(1) 式ではもともと一相状態しか記述できない。Gompper と Schick は (1) 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た。そこでは (1) 式の  $C\psi^2$  を三つの極小をも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  $\psi$  依存性も考慮している。また (1) の別の拡張として、たとえば界面活性剤の濃度  $\rho$  を新たな変数として導入し、 $\psi$  と  $\rho$  二秩序変数のモデルを構築する方向もある。その際  $\psi$  と  $\rho$  のどのようなカップリングを導入するかが重要になる。マイクロエマルジョンの場合、系の対称性からカップリング項としては  $\rho\psi^2$ 、 $\rho(\nabla\psi)^2$ 、 $\psi^2(\nabla^2\rho)$  等が許される。また二秩序変数のモデルは、二成分系におけるスポンジ相の現象論的記述でも非常に有効であった。さらに界面活性剤の配向の自由度をベクトルの秩序変数としてとり入れたモデルも考案されている。

## (3) 膜の弾性論

前述のように、界面活性剤はある濃度以上になると、三成分系では水と油の間で単層膜を、二成分系では二重膜を形成する。この膜面内で活性剤分子は流動性をもち、膜は全体として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、統計的性質を議論するのが膜の弾性論である。この十年来、膜面に関する研究が爆発的に進められたのも主にこのアプローチによる。

膜の弾性論の前に、なぜ界面活性剤が表面張力を下げるのかをもう少し詳しく触れておこう。それは以下の分子吸着のメカニズムによる。簡単のために、ほとんど水にも油にも溶けない界面活性剤を考える。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の間の界面に吸着され、活性剤分子一個当たりの面積  $\Sigma$  は減少していく。しかし分子を界面に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。それ以上活性剤の量を増やすと、今度は  $\Sigma \approx \Sigma_0$  を保ったままより多くの活性剤を吸着させるために、水と油はお互いにいりくんだ複雑な構造をとって界面の面積をかせぐ。この状態を飽和したといい、平らな膜面の分子一個あたりの自由エネルギーを  $f_0$  とすると、このことは  $\partial f_0 / \partial \Sigma|_{\Sigma=\Sigma_0} = 0$  を意味し、表面張力は実効的にきかなくなる。

その結果、表面張力に代わる重要な支配的エネルギーは膜面の曲げ弾性エネルギーとなり、1973年に Helfrich によって提唱された。それによると、膜面の単位面積あたりのエネルギーは

$$f_b = 2\kappa(H - c_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (2)$$

で与えられる。ここで、平均曲率  $H$ 、ガウス曲率  $K$  は膜面の形状を表し、曲げ剛性率  $\kappa$ 、サドル・スプレイ剛性率  $\bar{\kappa}$ 、自発曲率  $c_0$  は活性剤固有の定数である。実験から  $\bar{\kappa}$  は数  $k_B T$  のオーダーであることがわかっている。また  $\bar{\kappa}$  は膜面のトポロジーに関する量であり、自発曲率は膜の表と裏の非対称性を反映するため、対称な二重膜の場合には  $c_0 = 0$  になる。

(2) 式で与えられるエネルギーを使った理論的なアプローチは関連する現象によっておおまかに (A) 膜の外部自由度、(B) 膜の内部自由度、(C) 膜間の相互作用の三分に分けることができるであろう。(A) では膜面を厚みのない物体として扱い、膜面の熱的な揺らぎやその統計力学的性質を議論する。ここで重要な長さは persistence length と呼ばれるもので、 $\xi_p = a \exp(4\pi\kappa/\alpha k_B T)$  で与えられる (ただし、 $a$  は分子のサイズ、 $\alpha$  は 1 のオーダーの定数)。これより長いスケールでは、膜面の法線方向に相関がなくなる。また  $\kappa$  が  $k_B T$  より十分大きい場合には、閉じた膜面 (ベシクル) の多彩な形状の計算が行なわれている。この際、体積及び面積一定の制約が重要な役割を果たしている。例えば赤血球細胞のような興味深い形も (2) 式を使って説明されている。一方膜面中の活性剤分子はその面密度や配向などさまざまな内部自由度をもっており、これを扱うのが (B) である。例えば活性剤分子の炭素鎖は、ある温度以上で乱れた液晶相をとり、逆にそれ以下だと炭素鎖がそろったゲル相をとるという構造相転移を示す。このような内部自由度が膜面の形状に影響を及ぼすという考え方が曲率不安定性という概念で、(2) 式の自発曲率  $c_0$  が内部自由度を表す秩序変数の関数として表現される。(C) では膜間に働く様々な長さのスケールの相互作用を系統的に考察する。ここで膜面特有の重要な力は Helfrich 相互作用と呼ばれるもので、ある膜面の揺らぎが、それを挟む別の膜面の存在によって制約されることから生ずるエントロピーの損失に起因する長距離斥力のことである。単位面積あたりの Helfrich 相互作用は、膜間の平均距離の自乗に反比例する。

最後に物理的視点からこの分野について書かれた最近の本をいくつか挙げておく。興味をもたれた方は、是非そちらの方も参照していただきたい。

## 参考文献

- [1] J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Second Edition, Academic Press, (1992): (邦訳: 「分子間力と表面力」, 近藤保・大島広行訳, 朝倉書店, (1996)) [2] S. A. Safran, "Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes", Addison-Wesley Publishing Company, (1994). [3] G. Gompper and M. Schick, "Self-Assembling Amphiphilic Systems", Academic Press, (1994). [4] ed. by W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul and D. Roux, "Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers", Springer-Verlag, (1994). [5] ed. by R. Lipowsky and E. Sackmann, "Structures and Dynamics of Membranes", Vol. 1, 2, Elsevier, (1995).