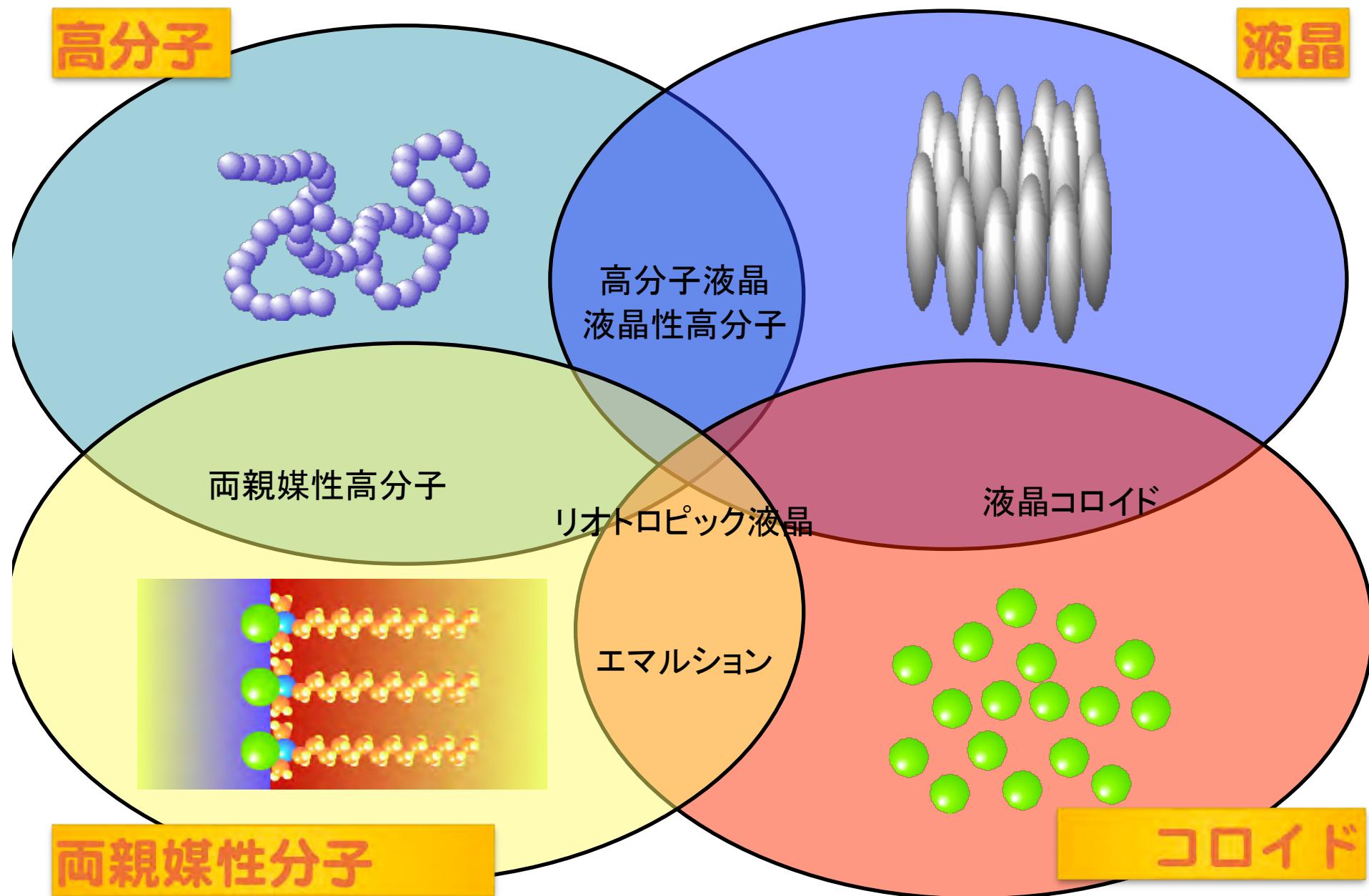


“使える”ソフトマター最前線
～基本原理から産業技術まで～

ソフトマターの秩序形成

KEK物構研 濑戸秀紀

ソフトマター





Pierre-Gilles de Gennes
1932-2007

The Nobel Prize in Physics 1992



Prize motivation: "for discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers"

物理学

単純な系の秩序化現象を調べるために発展した手法を

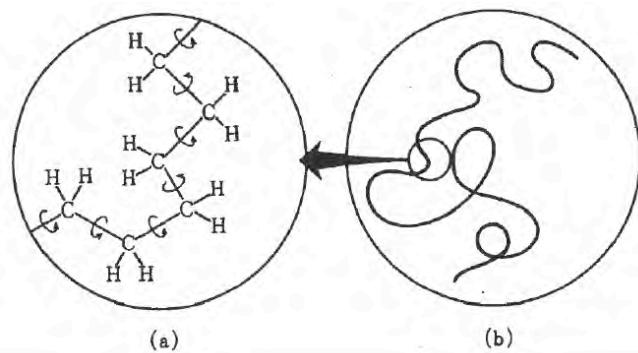
より複雑な系、特に液晶と高分子に適用し一般化した

業績による

ソフトマター



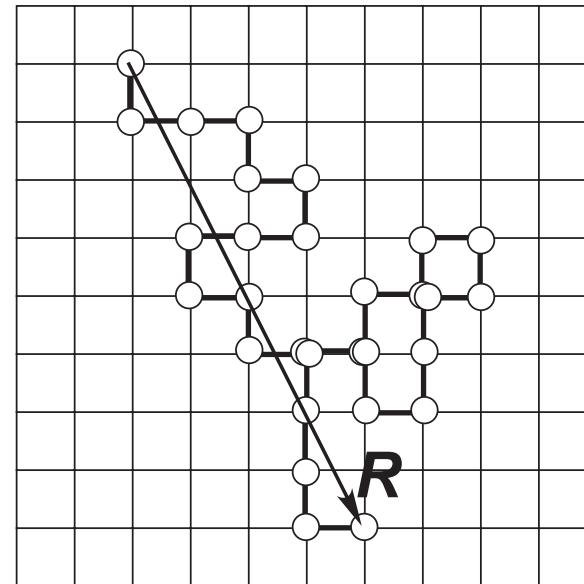
高分子の格子モデル



高分子間の相互作用を無視するため、溶媒中に孤立して浮かんでいる1本の高分子鎖を考える。

ポリエチレンのように炭素原子が鎖状につながった直鎖状高分子は、C-C結合の周りに分子回転が可能。従って分子全体を屈曲性のある紐のようなものと見なすことができる。

ここで図のような格子モデルを考える。格子点上に高分子の要素が配置されているとし、これをセグメント、隣り合うセグメントを結ぶ部分をボンドと呼ぶ。ボンド長を b 、格子の配位数を z とする。またセグメントの重なりを許すものとし、全セグメント数を N とする。すると「高分子の配置問題」は、random walkに対応する。



理想鎖

高分子の相互作用を無視する。また溶媒中に孤立して浮かんでいる1本の鎖を考える。セグメントを繋ぐボンドベクトルを \mathbf{r}_n 、末端間を繋ぐベクトルを \mathbf{R} とすると、

$$\mathbf{R} = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n$$

ここで明らかに $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ が成り立つので \mathbf{R} の2乗平均を考えると、

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$$

異なるボンドベクトルの方向には相関がないので $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \langle \mathbf{r}_n \rangle \langle \mathbf{r}_m \rangle = 0$ 。よって

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{r}_n^2 \rangle = N b^2$$

すなわち高分子の広がりは $N^{1/2}$ にスケールする。

排除体積鎖

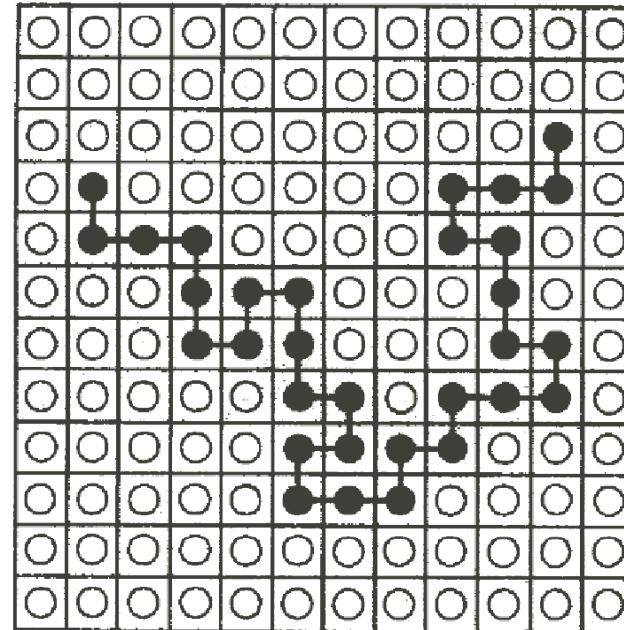
理想鎖の場合は近距離相互作用しか考えていなかったが、実際の高分子では遠距離相互作用（鎖に沿った距離が遠いセグメント間に働く相互作用）も存在する。典型的なのは「高分子が重ならない」と言う条件で、これは「排除体積がある」とも言える。

理想鎖の場合と同様に格子モデルで考えると、一度通った格子は二度と通らないと言う条件を与えれば良い。すなわち理想鎖がrandom walkと等価だったのに対して、排除体積鎖はself-avoiding walkと等価である。

計算によると排除体積鎖の広がりは

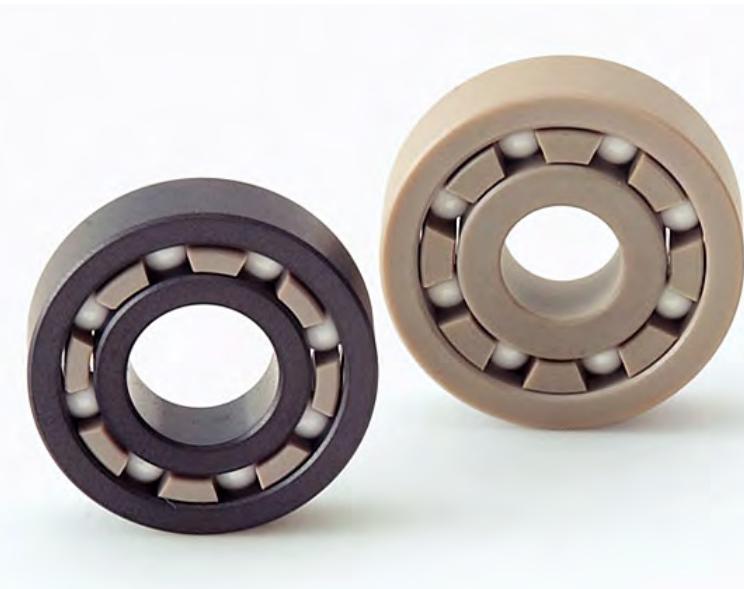
$$R^* = \simeq R_0^* \left(\frac{N^{\frac{1}{2}} v_c}{b^3} \right)^{\frac{1}{5}} \propto N^{\frac{3}{5}}$$

すなわち排除体積鎖は理想鎖より大きく広がる。



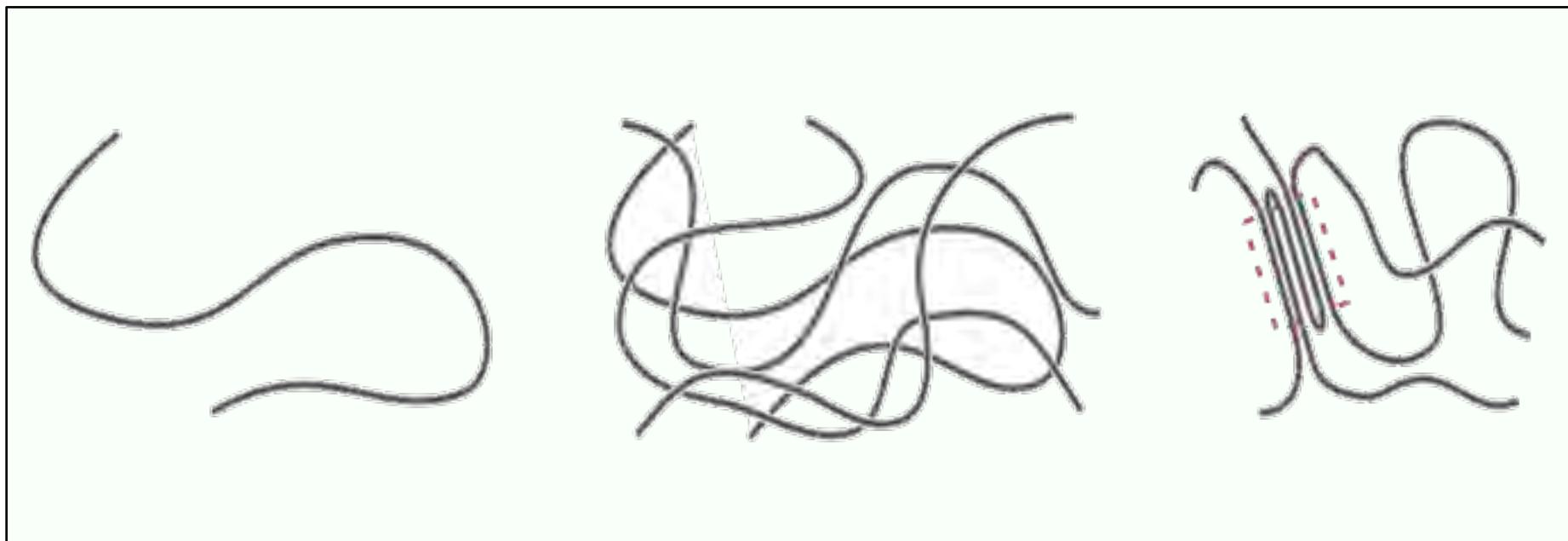
結晶性高分子

結晶化度が高い高分子



PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) 樹脂
エンジニアリングプラスチックの一種

高分子の結晶化



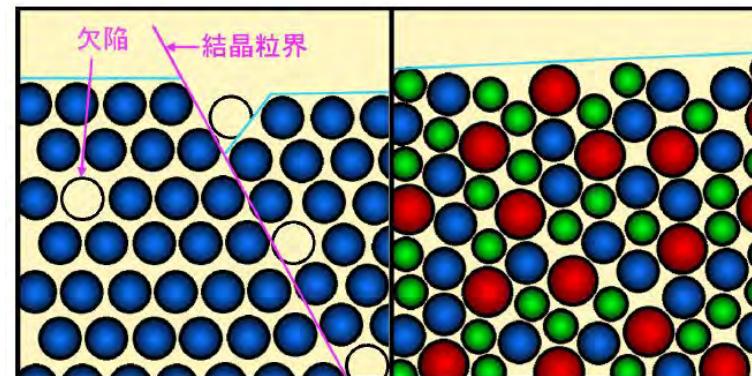
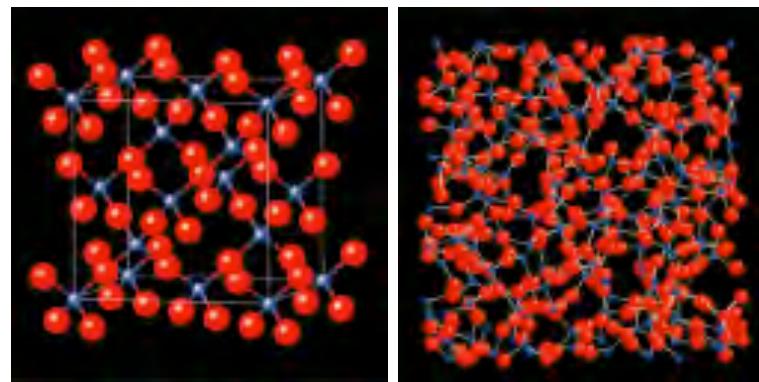
高分子ガラス

結晶部分をほとんど持たない高分子



PMMA (アクリル) 樹脂

ガラス



従来金属(結晶性金属)
(長範囲周期配列)

金属ガラス
(長範囲ランダム配列)

従来金属(結晶性金属)と金属ガラスの原子配列の比較

ガラスの特徴

- 緩和時間が極めて長い
- 多くの原子・分子が関わる共同現象
- 結晶でも液体でもない状態
- ...

「固い」がソフトマターと共通する特徴を持つ

構造の緩和

原子が「籠」を抜け出す特徴的時間（緩和時間） $t_0^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$

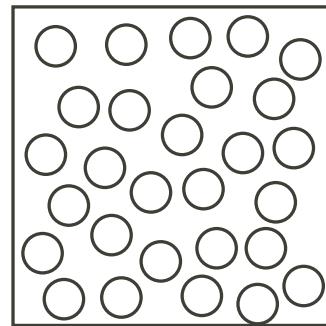
最隣接原子間に働く力が固体と同程度だとすると : $\nu \sim 10^{12} \text{ Hz}$

エネルギー障壁の高さ ε が 1 分子当たりの潜熱 ε' の 0.4 倍程度

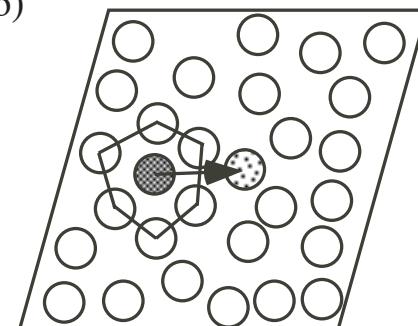


$t_0 = 10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ 秒}$: 液体的振る舞い

(a)



(b)



緩和時間 t_0 において固体的性質から液体的性質に変化するとすれば、粘性係数 η は次のように書ける。

$$\eta = \frac{G_0}{\nu} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Arrhenius則

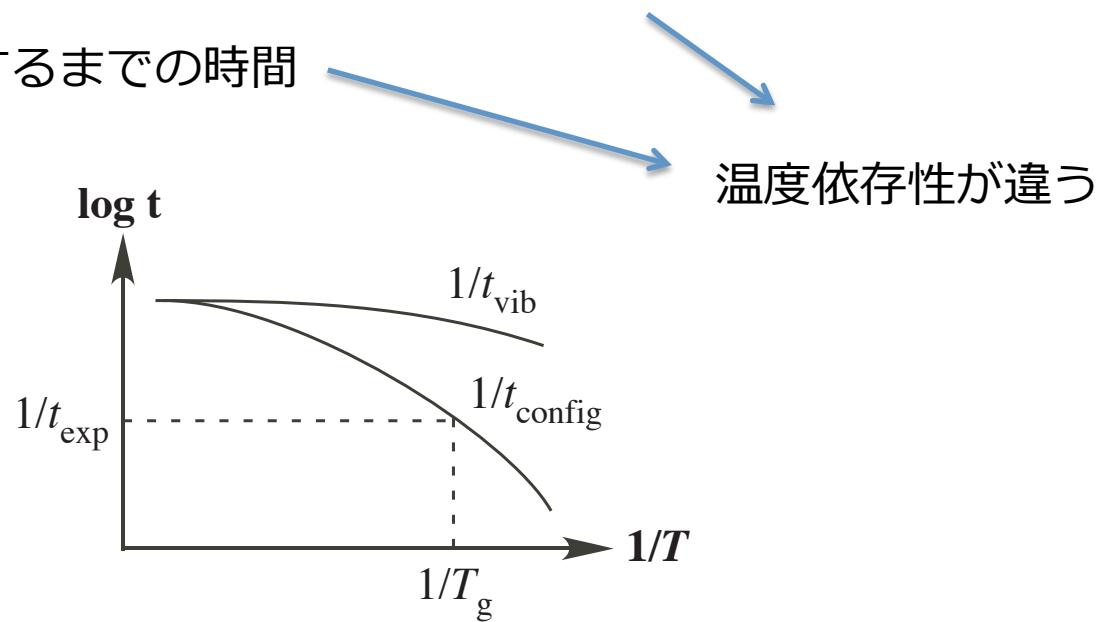
ガラス転移

- Arrhenius則によれば緩和時間 t_0 は低温になるに従って急激に増大する→「過冷却液体」であってガラスではない。
- 結晶化することなく粘度が固体と同じ程度になった非晶質（無定形）状態：ガラス状態
- ガラス転移：比体積や膨張係数、比熱等の物理量の変化の割合に飛びが見られる

Vogel-Fulcher則

t_{vib} : 原子が安定点のまわりで熱振動している時の特徴的な時間

t_{config} : 原子が再配置するまでの時間



Vogel-Fulcher則 : 粘性係数 η がある温度 T_0 で発散する場合に実験的に成立

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T - T_0}$$

Vogel-Fulcher温度

ガラス転移

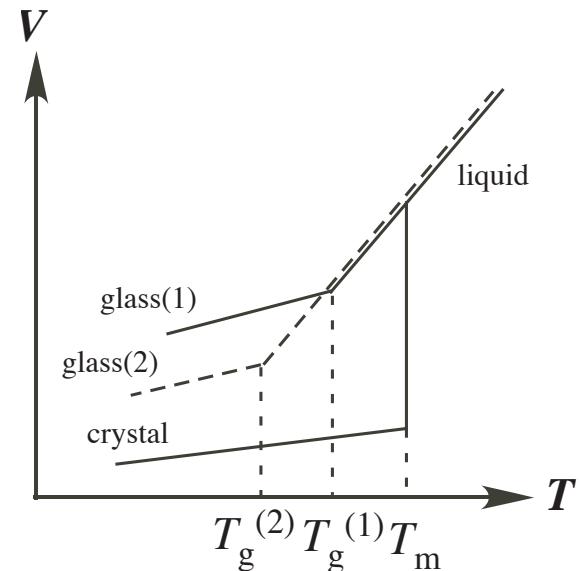
Vogel-Fulcher則に t_{config} と瞬間ずり弾性率 G_0 と粘性係数 η の関係 $\eta \sim G_0 t_{\text{config}}$ を代入すると、

$$t_{\text{config}} = \frac{\eta_0}{G_0} \exp \frac{B}{T - T_0}$$

t_{config} が実験時間 t_{exp} より長くなると実験中には構造は緩和しない。その時の温度をガラス転移温度 T_g と呼ぶ。

例えばガラス転移点近傍で体積を測定するとその温度依存性（熱膨張係数）に飛びが見られる。すなわち二次転移的な振る舞いをする。

しかし、ガラス転移温度は実験時間（冷却速度）に依存する。すなわちガラス転移は熱力学的な安定状態に落ち着くわけではなく、普通の意味の相転移ではない。従ってガラス転移を「動力学転移」と呼ぶこともある。

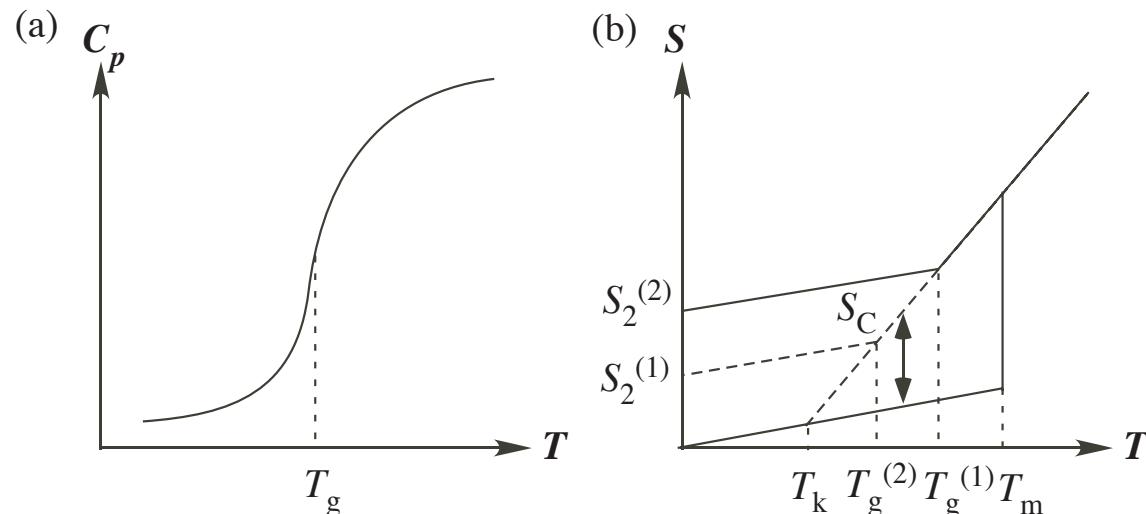


残留エントロピー

定圧比熱 C_p を測定し、 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ に従ってエントロピー S を求めてプロットすると(b)のようになる。

すなわちガラスは $T=0$ でも有限なエントロピー（残留エントロピー S_2 ）を持ち、その値は履歴に依存する。

つまり、ガラス状態のエントロピーは熱力学的な状態量ではない。これは、ガラス状態においては実験の時間スケール内に全ての原子は位置を取れないことに対応している。（エルゴート性の破れ）



またガラスのエントロピーと結晶のエントロピーの差を過剰配置エントロピー S_c と呼ぶ。（ $S_c=0$ になる温度がKauzmann温度 T_k ）

ガラスの理論

自由体積理論

分子が熱振動できる体積を自由体積 v_f として定義し、試料体積を v としたときに温度依存性を次のように定義する。

$$\frac{v_f}{v} = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad f_g: \text{ガラスの部分自由体積}$$

α_f : 自由体積の熱膨張係数

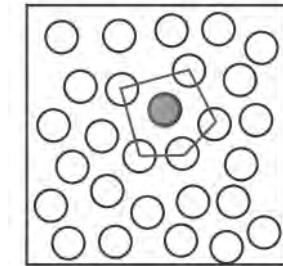
自由体積と粘性係数の間に

$$\eta = a \exp \left(\frac{bv}{v_f} \right)$$

という関係が成り立つなら

$$\eta = a \exp \left\{ \frac{b}{f_g + \alpha_f (T - T_g)} \right\} = a \exp \left\{ \frac{b/\alpha_f}{T - (T_g - f_g/\alpha_f)} \right\}$$

となる。すなわち $T_0 = T_g - f_g/\alpha_f$ と置くと Vogel-Fulcher 則が成り立つ。



- 液体の状態方程式を近似的に導ける
- η の依存性を実験的に求めた例もある

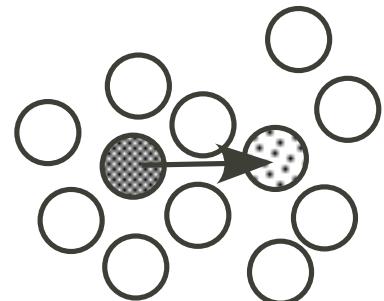
- X 理論に反する実験例がある
- X v_f の温度依存性の物理的意味が不明確

ガラスの理論

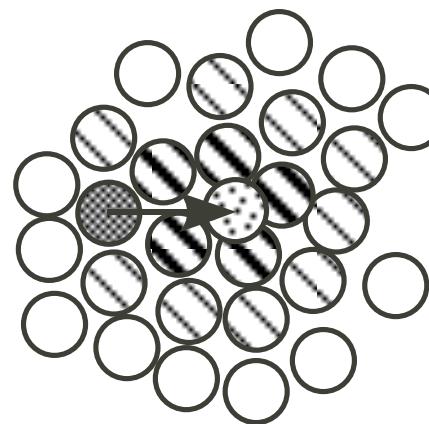
Cooperatively Rearrangement Region理論

高温で原子密度が小さい時には1つの原子が動いた時の影響は小さいが、低温で密度が高い時には1つの原子の移動によって協調して多くの原子が動くと考えることができる。Adam and Gibbsは1965年にこの領域をCooperatively Rearrangement Region (CRR)と呼び、この領域のサイズが温度低下とともに増大してVogel-Fulcher温度で発散する、と仮定した。

(a)



(b)



原子1個が動く時のエネルギー障壁を $\Delta\mu$ 、CRRにおける原子数を z^* とすると、

$$t_{\text{config}}^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T}\right)$$

これをArrhenius則と比較すると、エネルギー障壁が温度に依存する部分が単純液体と違っている、と解釈できる。そこで z^* が過剰配置エントロピー S_c に反比例すると仮定すると次の式が得られる。

$$t_{\text{config}}^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{C}{TS_c}\right)$$

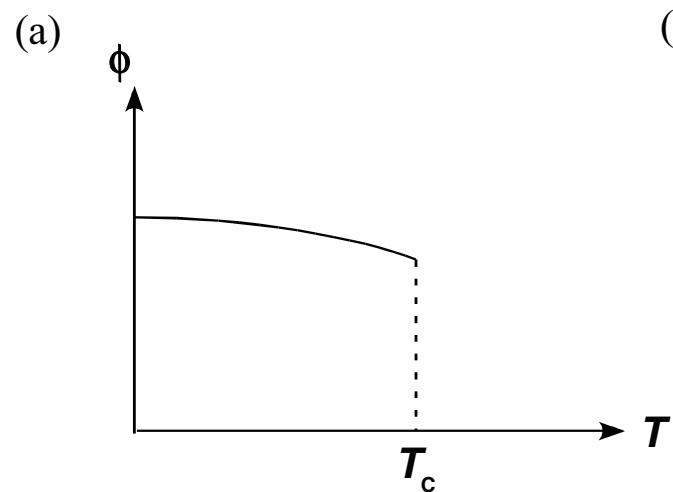
S_c が $T \cdot T_k$ に比例することから、Vogel-Fulcher則が得られる。

秩序変数と相転移

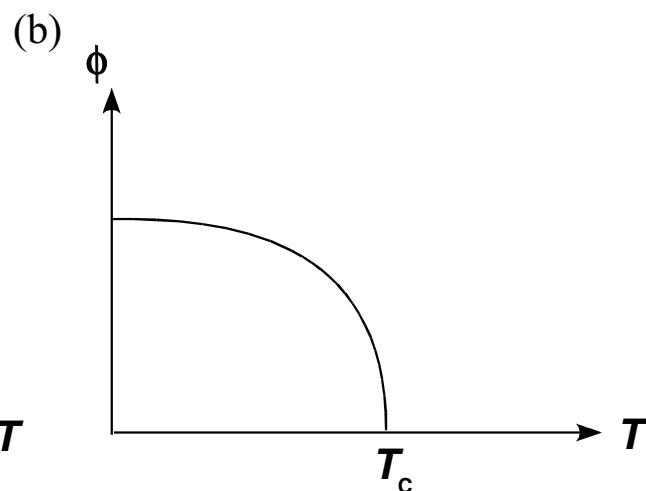
- 相転移：対称性の破れ
 - 固体の場合は、温度低下に従って液体→立方晶→正方晶→斜方晶、のように対称性の低い状態に転移する。
 - ソフトマターの場合は結晶構造以外の観点が必要。例えば気体→液体の場合は「濃度分布の対称性の破れ」として理解できる。
- 秩序変数：対称性を表す変数。
 - 無秩序相（高対称相）: 0
 - 秩序相（低対称相）: 1

一次転移と二次転移

一次転移



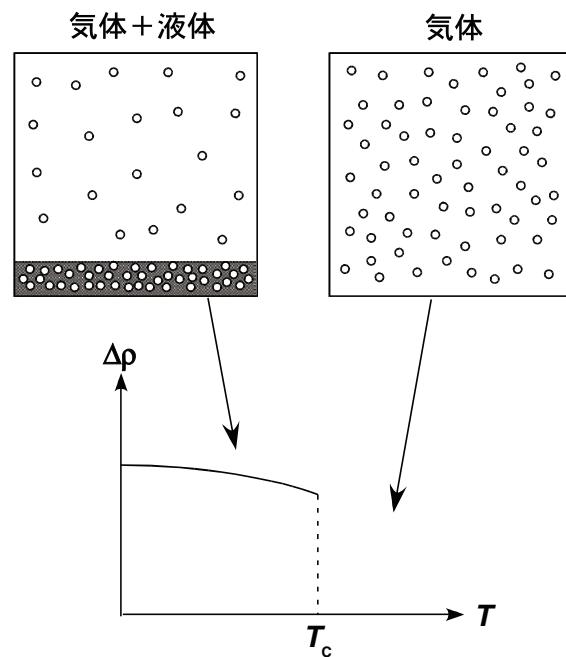
二次転移



相転移と秩序変数の例

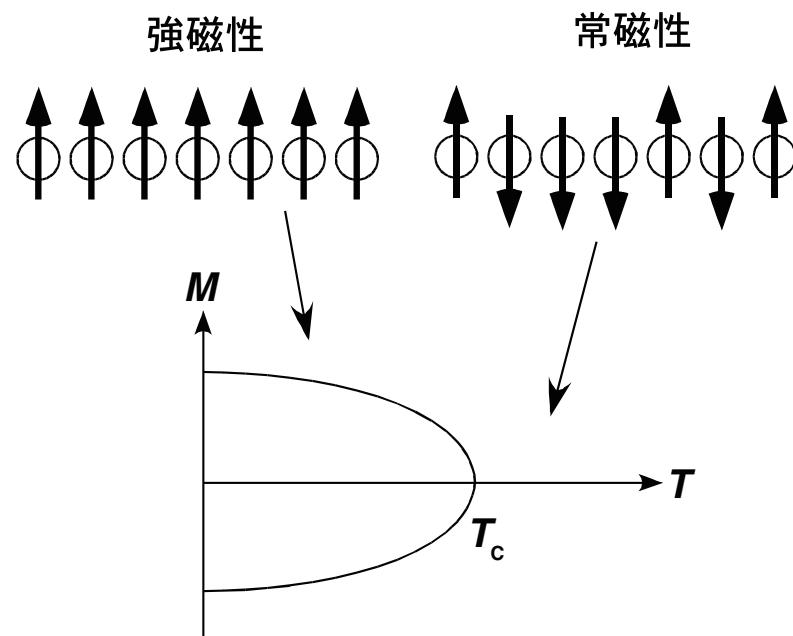
気体の凝結

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{liq}} \cdot \Delta\rho_{\text{gas}}$$



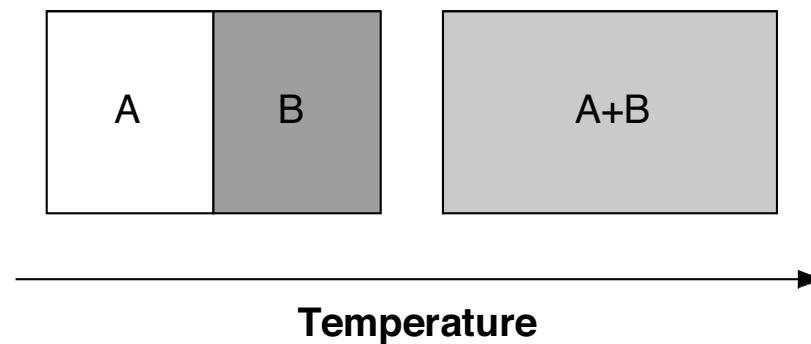
強磁性と常磁性

$$M = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i$$



正則溶液モデル

A, B二種類の分子からなる液体があって、高温で任意の割合で混合し低温で相分離することとする。



混合の自由エネルギー

(混合状態の自由エネルギーと相分離状態の自由エネルギーの差)

$$F_{mix} = F_{A+B} - (F_A + F_B)$$

ここで

$$F_{mix} = U_{mix} - TS_{mix}$$

混合のエントロピー

混合のエネルギー

混合のエントロピー

液体を構成する2種類の分子が格子点上に分布しているものとし、ある格子点の最隣接格子点が z あるものとする。分子A、Bの体積分率をそれぞれ ϕ_A , ϕ_B だとすると、

$$\phi_A + \phi_B = 1 \quad \phi_A = \frac{V_A}{V}, \phi_B = \frac{V_B}{V}$$

ある格子点にA分子、B分子のどちらがいるか不定な場合のエントロピーは

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

ここで p_i は状態確率。状態はA,Bの2つで占有確率は ϕ_A , ϕ_B なので混合のエントロピーは、

$$S_{mix} = -k_B(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B)$$

隣り合う格子点は独立であるとするなら、平均場近似を仮定したことになる。

混合のエネルギー

相互作用は最隣接格子間のみで働くものとする。このときA分子同士、B分子同士の相互作用エネルギーを ε_{AA} , ε_{BB} , A分子とB分子の間の相互作用を ε_{AB} と書くことにする。ある格子点の最隣接格子点の $z\phi_A$ 個をA分子、 $z\phi_B$ 個をB分子が占めるものとすると、格子点一つあたりの相互作用エネルギーは、

$$\frac{z}{2} (\phi_A^2 \varepsilon_{AA} + \phi_B^2 \varepsilon_{BB} + 2\phi_A \phi_B \varepsilon_{AB})$$

一方混合していない状態（相分離状態）のエネルギーは $\frac{z}{2} (\phi_A \varepsilon_{AA} + \phi_B \varepsilon_{BB})$

従って混合のエネルギーは

$$U_{mix} = \frac{z}{2} \phi_A \phi_B (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$$

ここでA分子をBの中に持ってきて置いた時のエネルギー変化を表すパラメータ（ χ パラメータ）を定義する。

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB})$$

ゆえに混合のエネルギーは

$$U_{mix} = \chi \phi_A \phi_B k_B T$$

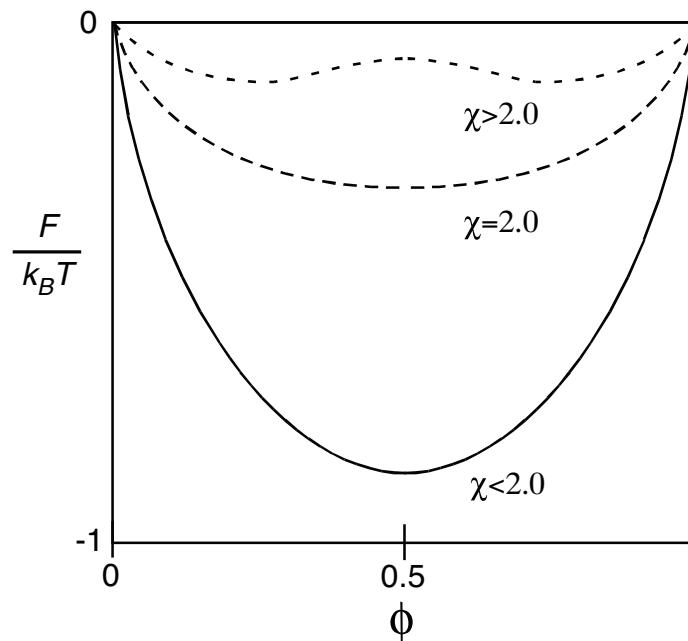
混合の自由エネルギー

$\varphi=\varphi_A=(1-\varphi_B)$ を秩序変数と考えると、混合の自由エネルギーは次のように書ける。

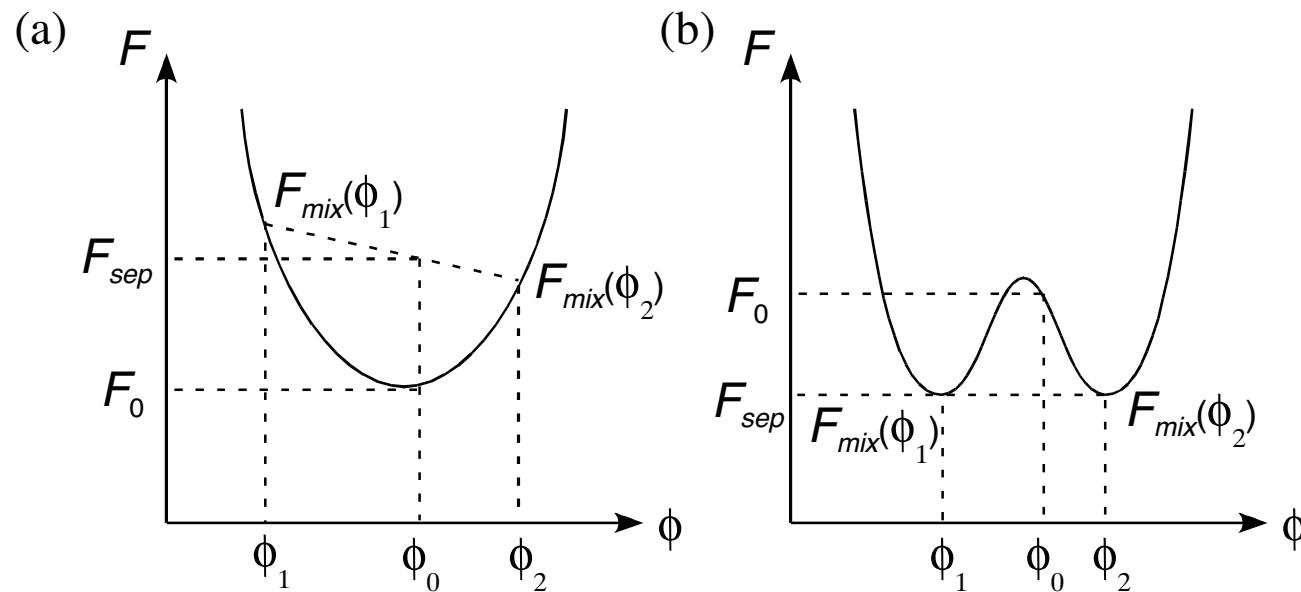
$$\frac{F_{mix}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B$$

図はこの時の自由エネルギーの模式図。

$\chi > 2.0$: 極小を2つ持つ (2相分離)
 $\chi \leq 2.0$: 極小を1つ持つ (1相状態)



混合の安定性



混合比 ϕ_0 の溶液が ϕ_1 と ϕ_2 に分離したとする

(a) $F_{sep} > F_0$ なので一相状態が安定

(b) $F_{sep} < F_0$ なので相分離状態が安定

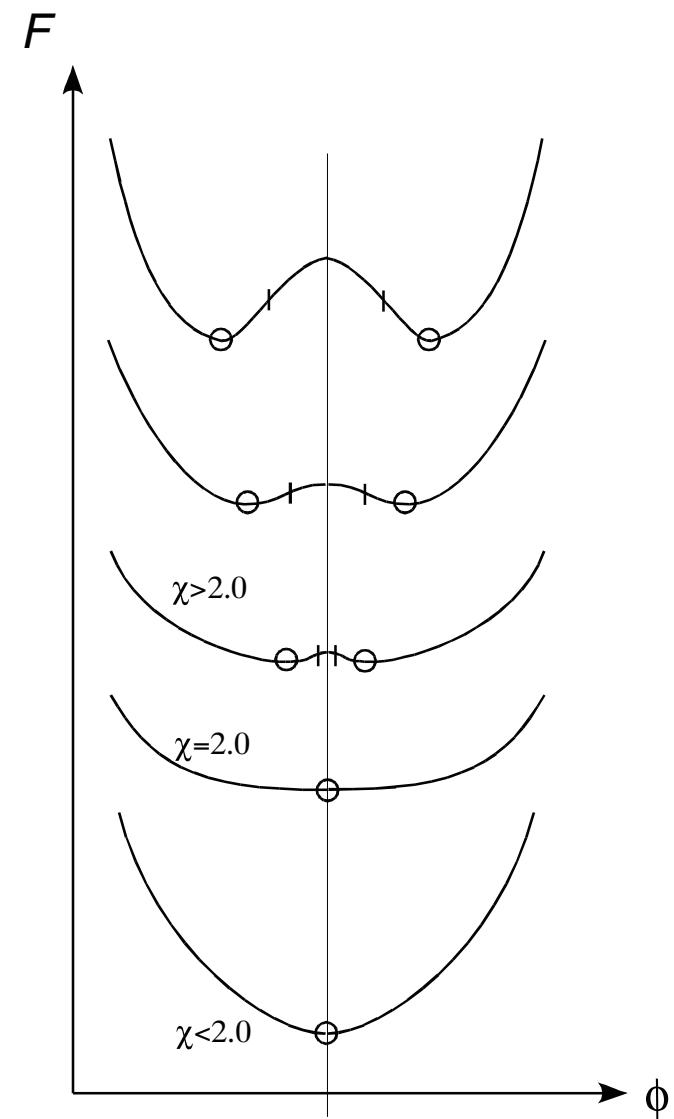
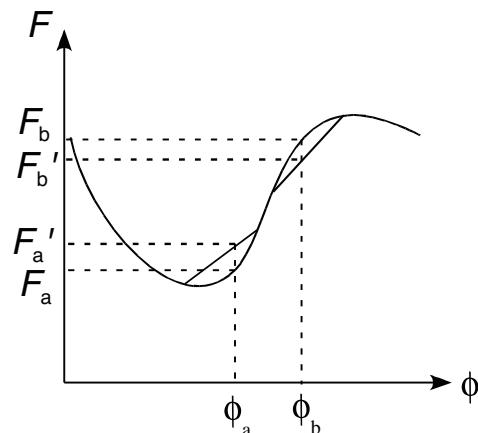
臨界点とスピノーダル点

$\frac{d^2F}{d\phi^2} > 0$ 準安定

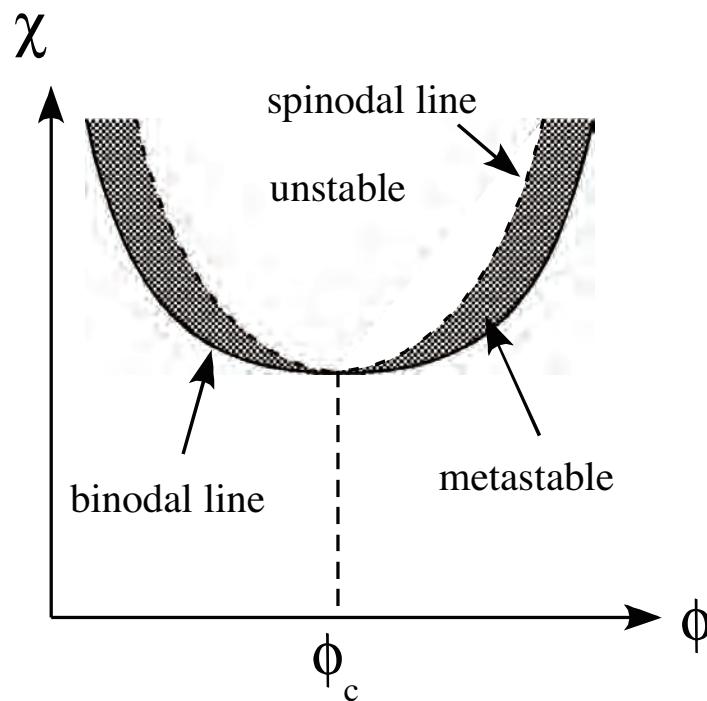
$\frac{d^2F}{d\phi^2} < 0$ 不安定

$\frac{d^2F}{d\phi^2} = 0$ スピノーダル点：局所的な安定性が変化する点

$\frac{dF}{d\phi} = 0, \frac{d^2F}{d\phi^2} = 0, \frac{d^3F}{d\phi^3} = 0$ 臨界点

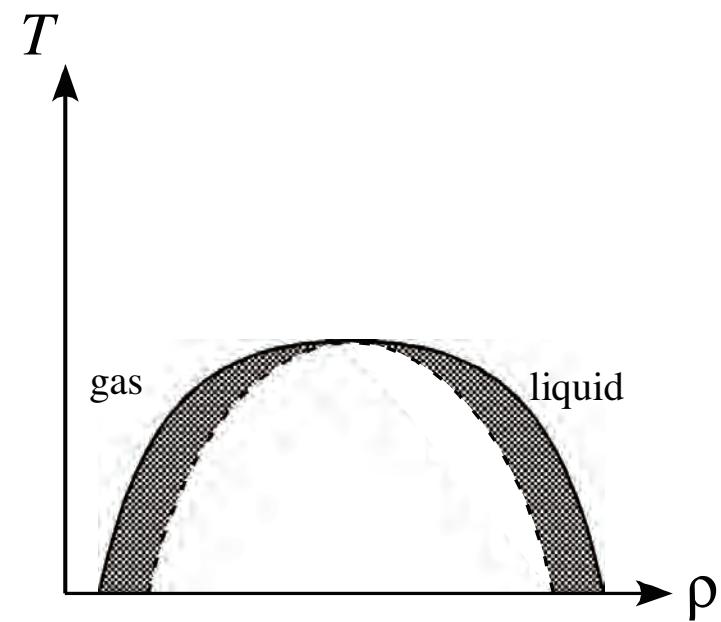


相図



binodal line: 安定点を繋いだ線。
「相分離曲線」「共存曲線」とも
言う

spinodal line: スピノーダル点を
繋いだ線



$\chi \propto \frac{1}{T}$ のときの相図

高分子混合系の場合

重合度 N の2種類の高分子を格子の上に配置した
とすると、1分子あたりの混合エントロピーは同
じだが混合エネルギーは N 倍になる。

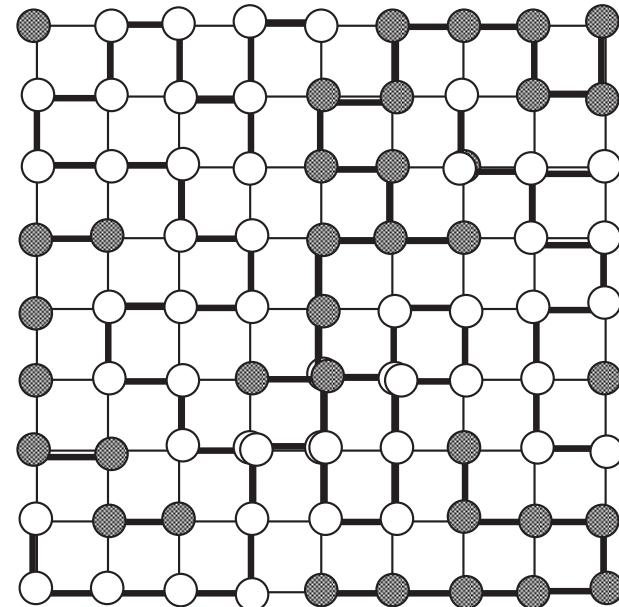
$$\frac{F_{poly}^{mol}}{k_B T} = \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln 1 - \phi + N\chi\phi(1 - \phi)$$

ここで χ はモノマーごとの相互作用エネルギーで、
重合度には依存しないものと考える。

自由エネルギーを高分子1個ずつではなくモノ
マー単位ごとに書くことにすると

$$\frac{F_{poly}^{site}}{k_B T} = \frac{\phi}{N} \ln (1 - \phi) + \frac{1 - \phi}{N} \ln (1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi)$$

Flory-Huggins Free Energy



相分離などの議論は、正則溶液理論における χ を χN に置き換えることによって得られる。すなわち

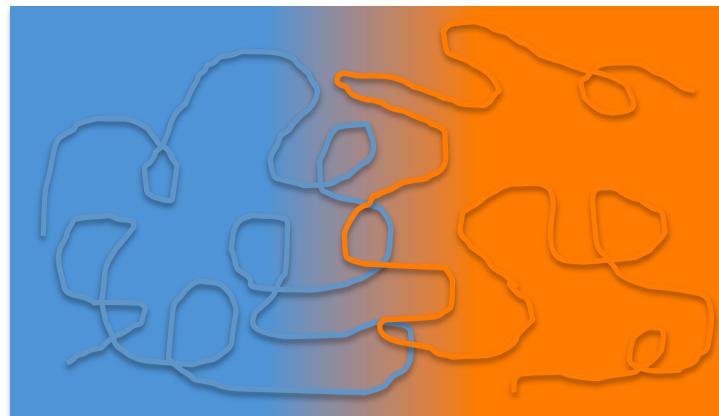
$$\chi_c = \frac{2}{N}$$

として、

$\chi > \chi_c$ 相分離状態

$\chi < \chi_c$ 一相状態

重合度 N が大きいことから χ_c は小さく、実際上は2種類の高分子間に引力相互作用が働くなければ相分離する、と言って良い。



高分子の相分離状態

簡単のために、2種類の高分子A, Bの重合度Nが等しいとする。 $(N_A=N_B=N)$
 $\Phi_A=\Phi_B=1\cdot\phi$ と書くと自由エネルギーは

$$F = \frac{1}{N} [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi)] + \chi \phi (1 - \phi)$$

この式は $\phi/2$ について対称なので、 $F(\phi)$ が極小点を持てばそれらの点を結んだ線は $F(\phi)$ の共通接線となる。ここで極小位置は

$$\frac{1}{1 - 2\phi} \ln \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) = -N\chi$$

より決まる。ここで $N\chi \gg 1$ とすれば

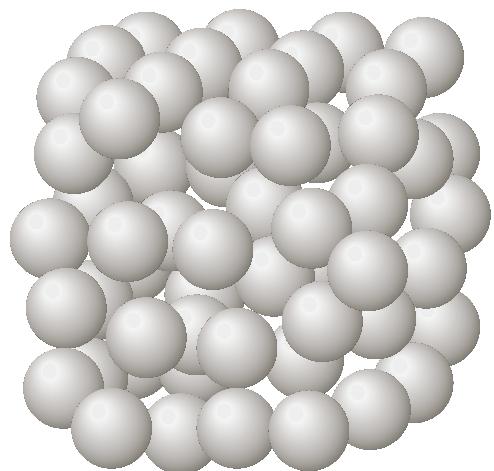
$$\phi_b = \exp(-N\chi), 1 - \phi_b = \exp(-N\chi)$$

すなわち相分離したそれぞれの相は、ほぼ純粋なAまたはBからなる相である。

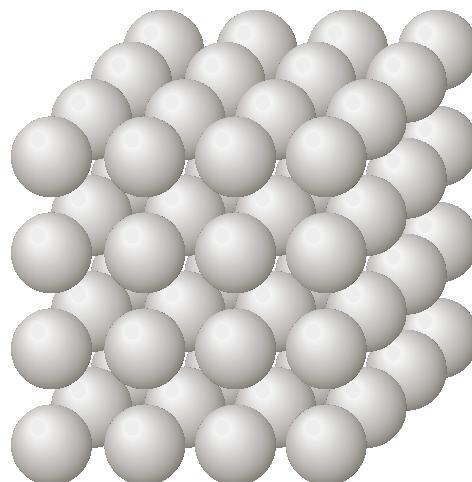
2相境界が原子レベルでsharpだと境界面におけるエネルギーコストは下がる。しかしその一方で高分子配置に関するエントロピーは損をする。従ってエネルギーコストとエントロピーコストの折り合いがつくように境界面ではA, B高分子が適度に広がってぼやけた界面になる。

対称性と構造

液体



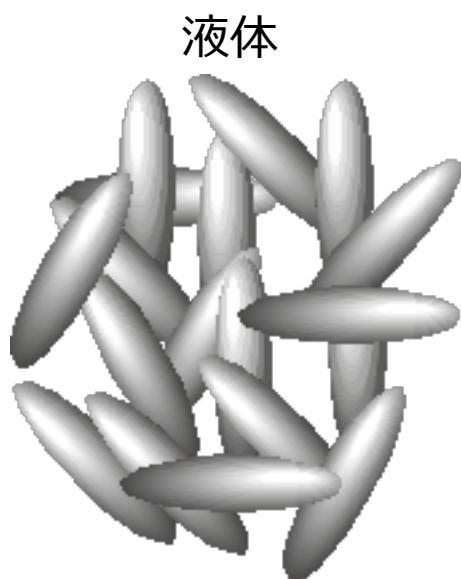
結晶



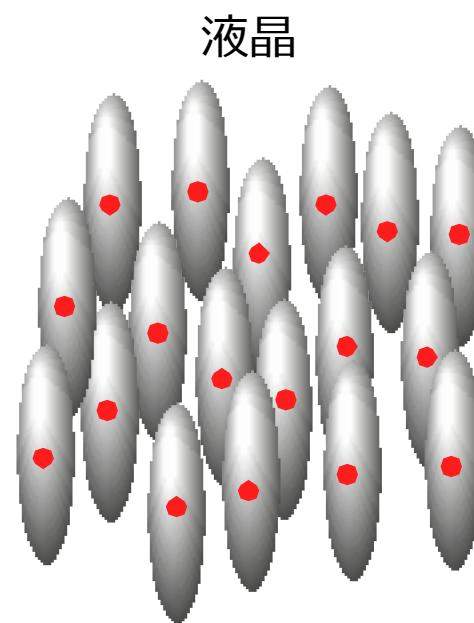
短距離秩序：あり
長距離秩序：なし
対称性：高い

短距離秩序：あり
長距離秩序：あり
対称性：低い

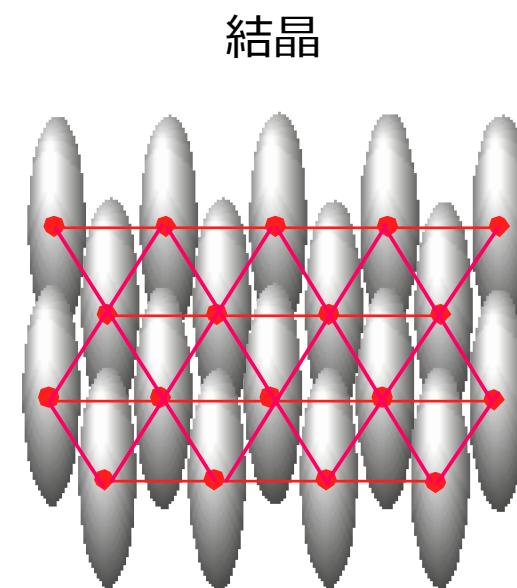
液体と結晶



重心位置の秩序：なし
配向秩序：なし



重心位置の秩序：なし
配向秩序：あり

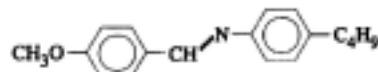


重心位置の秩序：あり
配向秩序：あり

液晶になる分子

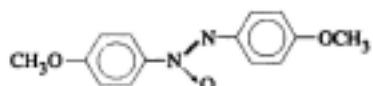
異方性を持つ分子（メソゲン）

N-(4-メトキシベンジリデン)-4'-ブチルアニリン (MBBA)



Cr 27 N 47 I

4-4'-ジメトキシアゾキシベンゼン (*p*-アゾキシアニソール, PAA)



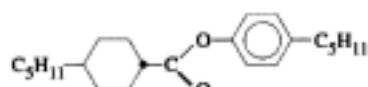
Cr 118 N 136 I

4-ペンチル-4'-シアノビフェニル (5CB)



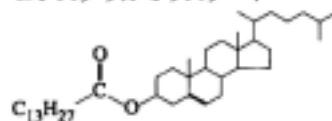
Cr 23 N 35 I

4-ペンチルフェニル-*trans*-4-ペンチルシクロヘキシカルボキシレート



Cr 37 N 47 I

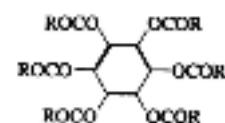
コレステリルミリステート



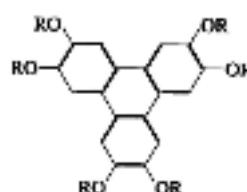
Cr 71 SmA 81 N* 86.5 I

棒状(calamitic)

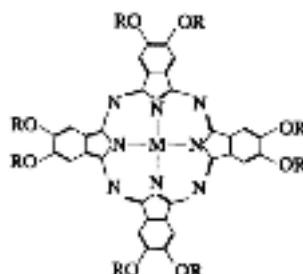
ベンゼンの六置換エステル



トリフェニレン誘導体



側鎖を有するフタロシアニン誘導体



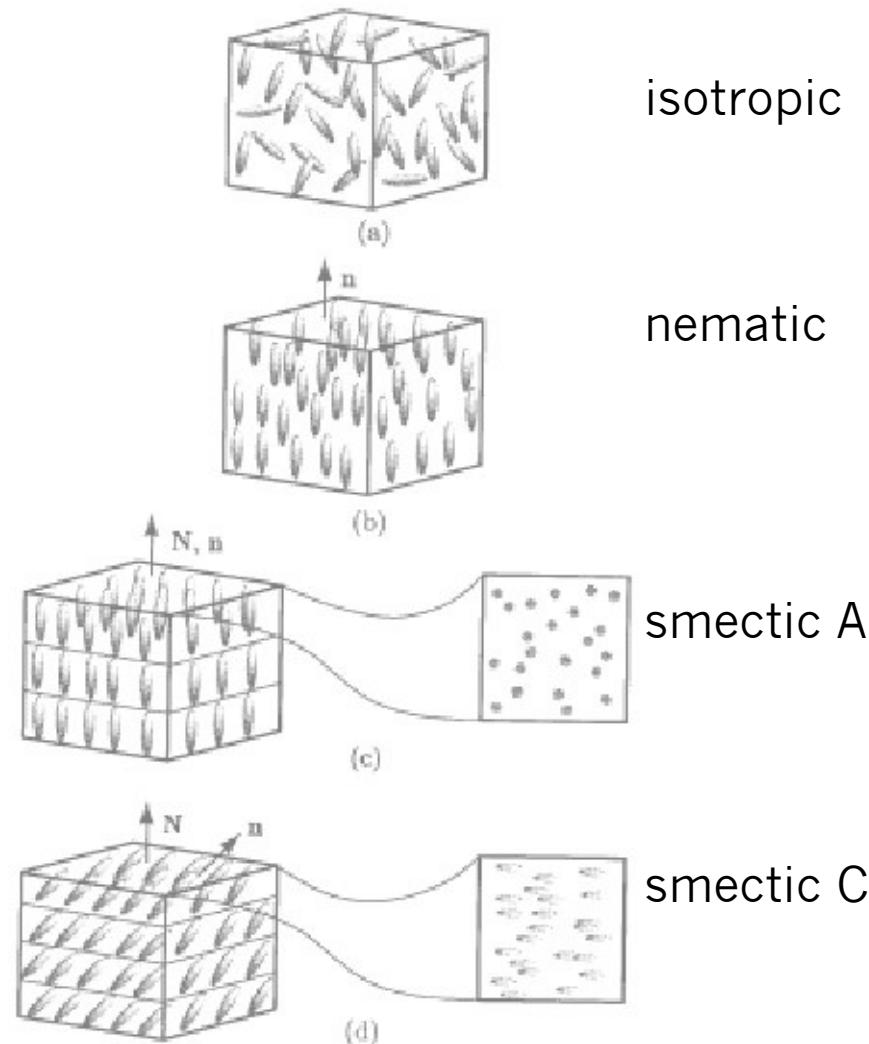
円盤状(discotic)

サーモトロピック液晶

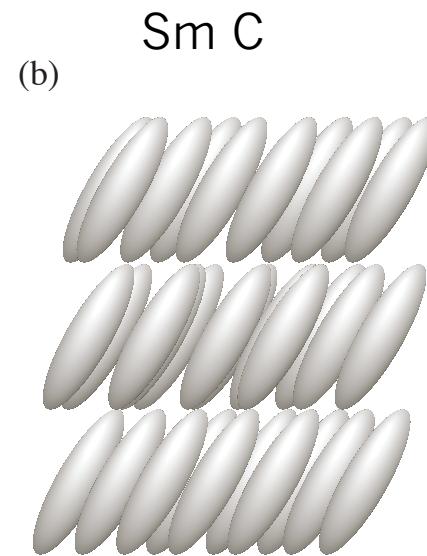
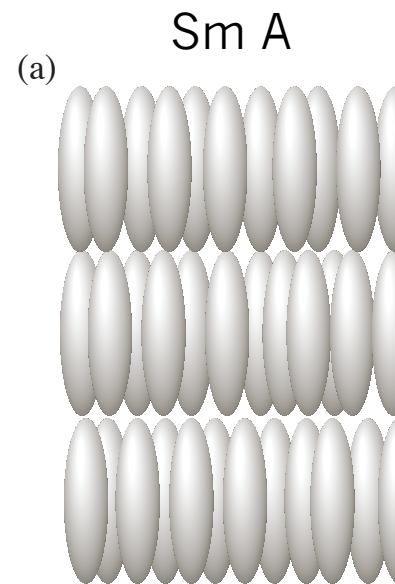
ある温度範囲で
液晶化

単体で液晶になる

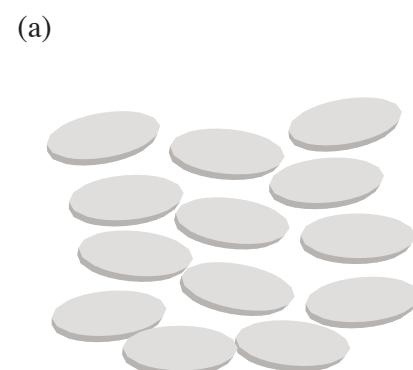
↑
温度



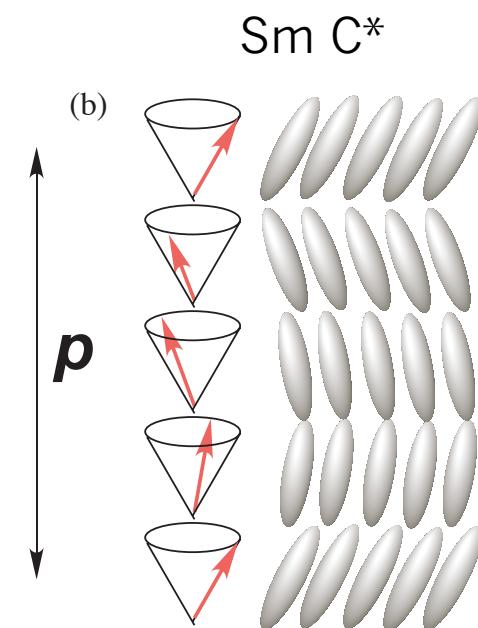
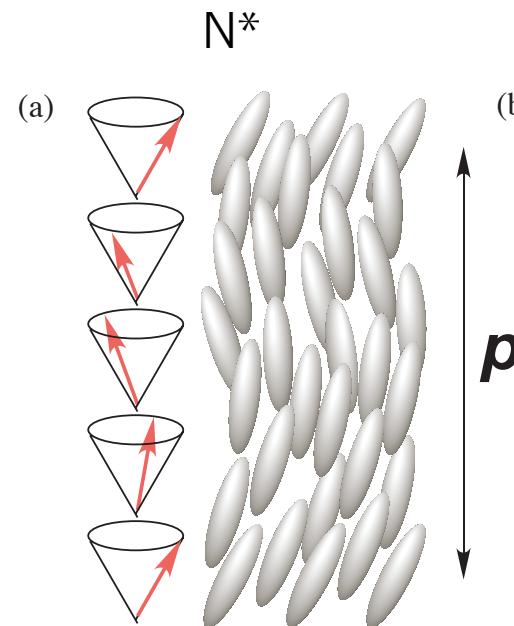
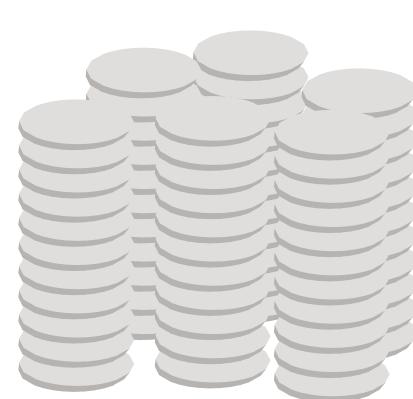
いろいろな相



Discotic

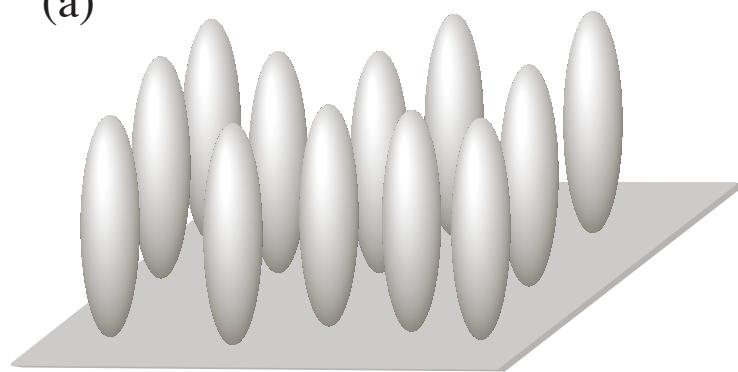


Columnner

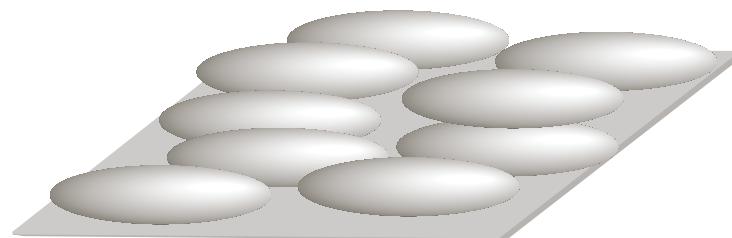


力学的配向

(a)



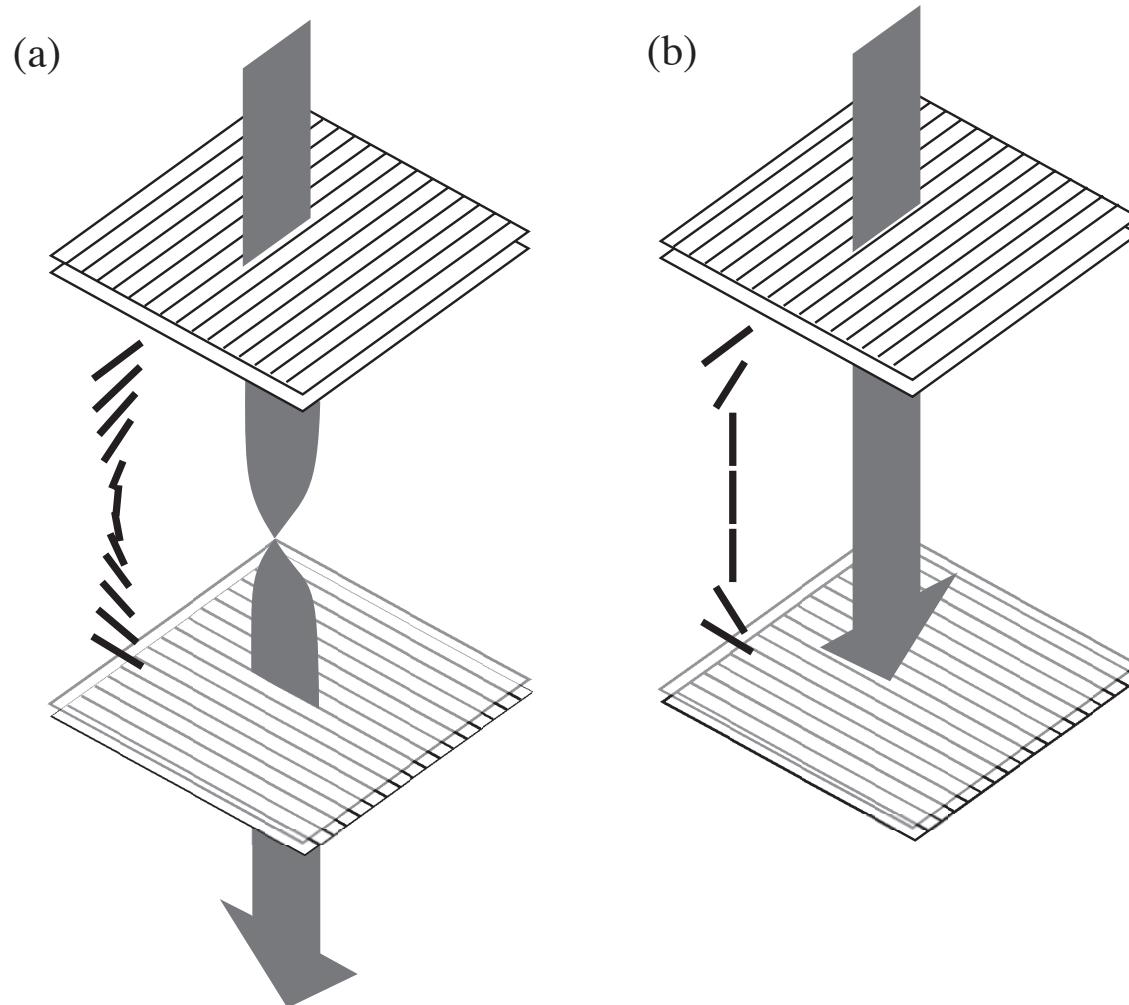
(b)



Homeotropic molecular
arrangement

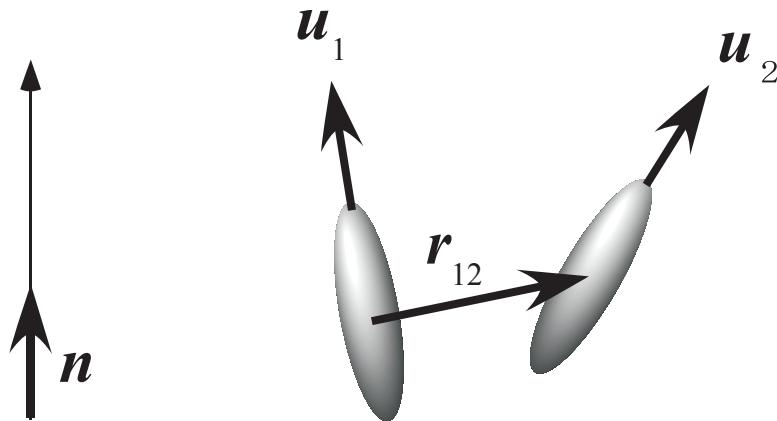
Homogeneous molecular
arrangement

液晶ディスプレイの原理



ネマチック相の秩序変数

n : 配向ベクトル (分子の配向軸の方向を表す単位ベクトル)



秩序変数は $S = \frac{3}{2} \left\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{1}{3} \right\rangle$ と定義すれば良い。

\mathbf{u} の分布が等方的であれば $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$ 。また $\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle = 1$ より $\langle u_z^2 \rangle = 1/3$ 。よって \mathbf{n} をz軸に取れば等方相では $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle = 1/3$ 。

$S=0$: 等方相

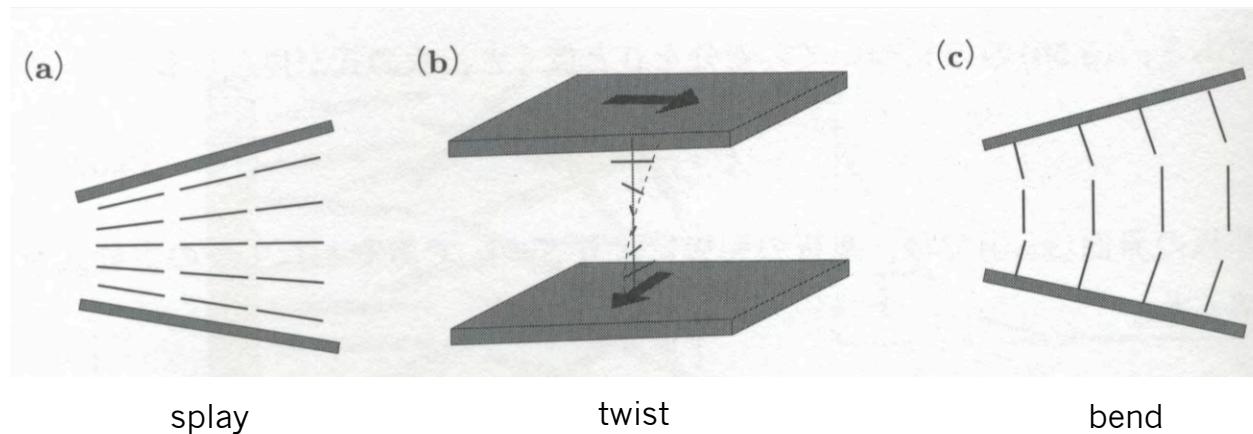
$S=1$: ネマチック相

連續体力論

秩序変数 S は分子間相互作用と温度によって決まるので平衡値から大きく外れることはないが、配向ベクトル \mathbf{n} は平衡値から大きく外れることが起こりうる。特に \mathbf{n} が空間的に変化する場合には空間に弾性エネルギーが蓄積される。その弾性エネルギーは次の形に書くことができる。

$$f_{el} = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(n \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2$$

ここで K_1, K_2, K_3 はフランク弾性定数と呼ばれ、 splay, twist, bend の変形が起きた時のエネルギー変化を表す。



フレデリクス転移

外場がある時には外場との相互作用項が加わる。

$$f_H = -\frac{1}{2} \Delta x (\mathbf{H} \times \mathbf{n})^2 + (n - \text{independent})$$

ここで $\Delta x = a_d n S_{eq}$ (S_{eq} は S の平衡値) で、 a_d は分子長軸方向の帶磁率と短軸方向の帶磁率の差である。

2枚の平行平板に液晶が挟まれていて、基板上では液晶は基板方向 (x軸) を向いているものとする。ここで z 軸方向に磁場 H をかけたとすると、

$$n_z(z) = \cos \theta(z), z_y(z) = 0, n_z(z) = \sin \theta(z)$$

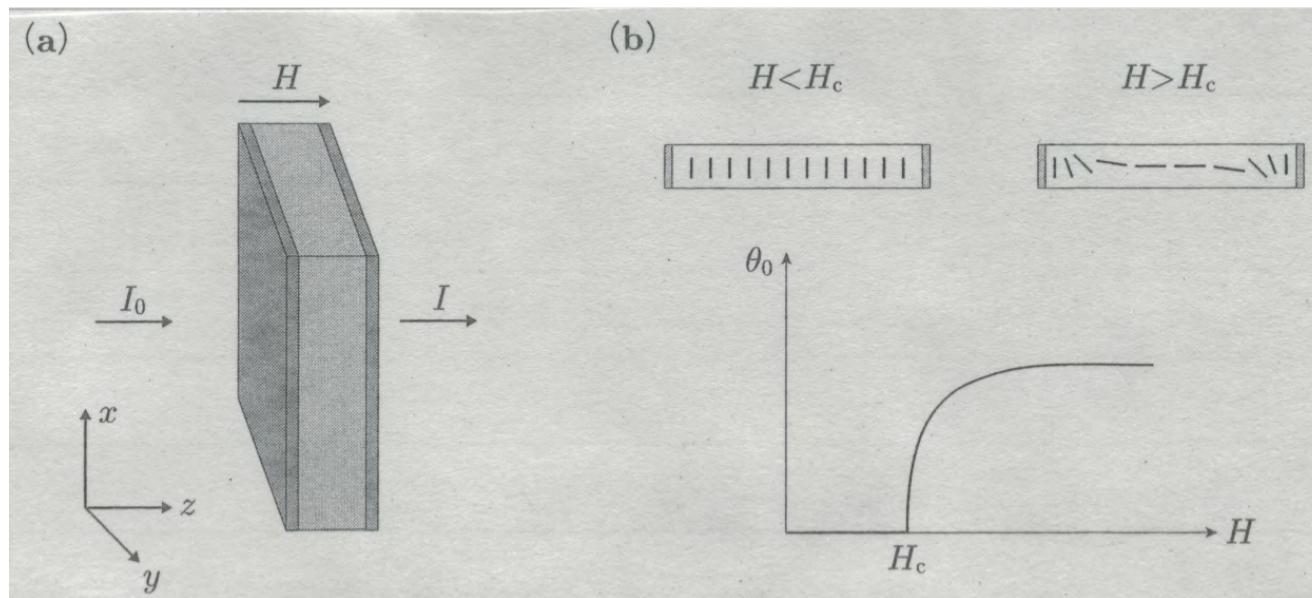
ここで

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \cos \theta \frac{d\theta}{dz}$$

$$\nabla \times \mathbf{n} = \left(0, -\sin \theta \frac{d\theta}{dz}, 0 \right)$$

よって

$$\begin{aligned} F_{tot} &= \int dz (f_{el} + f_H) \\ &= \int dz \left[\frac{1}{2} K_1 \cos^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2} K_3 \sin^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \Delta x H \sin^2 \theta \right] \end{aligned}$$



基板における境界条件

$$\theta(0) = \theta(L) = 0$$

を考慮して、 F_{tot} を最小にする関数として次のように仮定する。

$$\theta(z) = \theta_0 \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)$$

$\theta \ll 1$ であると仮定して θ_0 の最低次まで計算すると

$$F_{\text{tot}} = \frac{1}{4} \left[\frac{K_1 \pi^2}{L} - \Delta x H^2 L \right] \theta_0^2 = \frac{1}{4} \Delta x L (H_c^2 - H^2) \theta_0^2$$

$$H_c = \sqrt{\frac{K_1 \pi^2}{\Delta x L^2}}$$

すなわち $H < H_c$ であれば $\theta_0 = 0$ が安定状態となり、 $H > H_c$ の時に液晶の配向の変化が見られる。このような転移をフレデリクス転移と呼ぶ。

リオトロピック液晶

濃度によって液晶になるもの

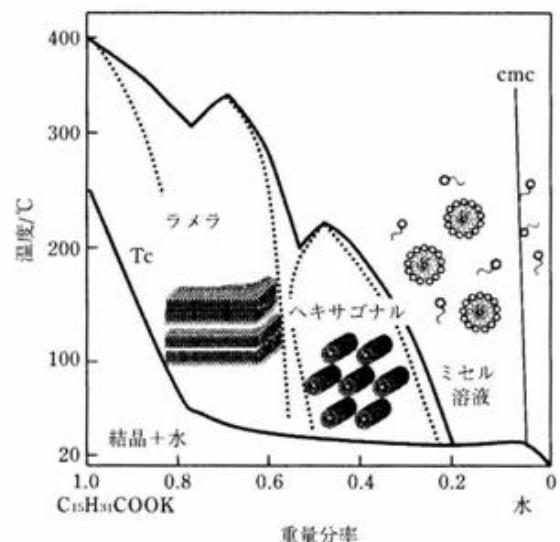
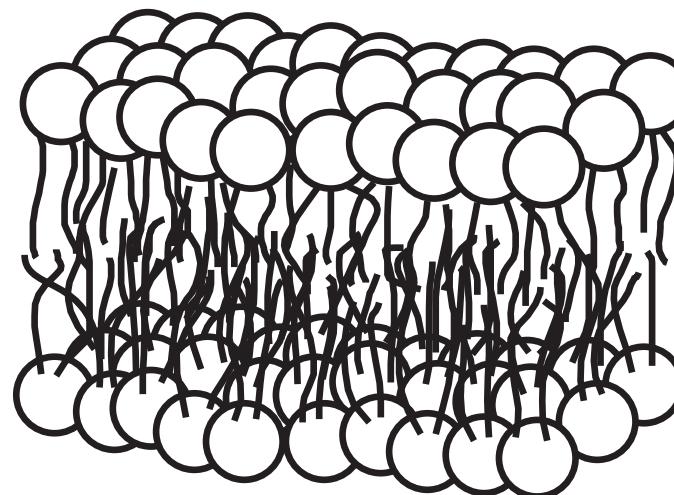
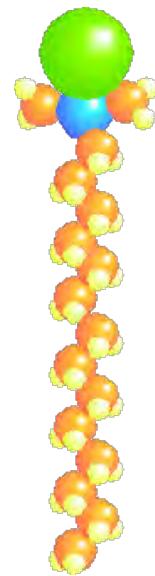


図 3・18 脂肪酸セッケン-水系の相平衡図
[V. Luzzati and F. Husson, *J. Cell Biol.*, **12**, 207 (1962)]
[油化学便覧 第4版 p.317]

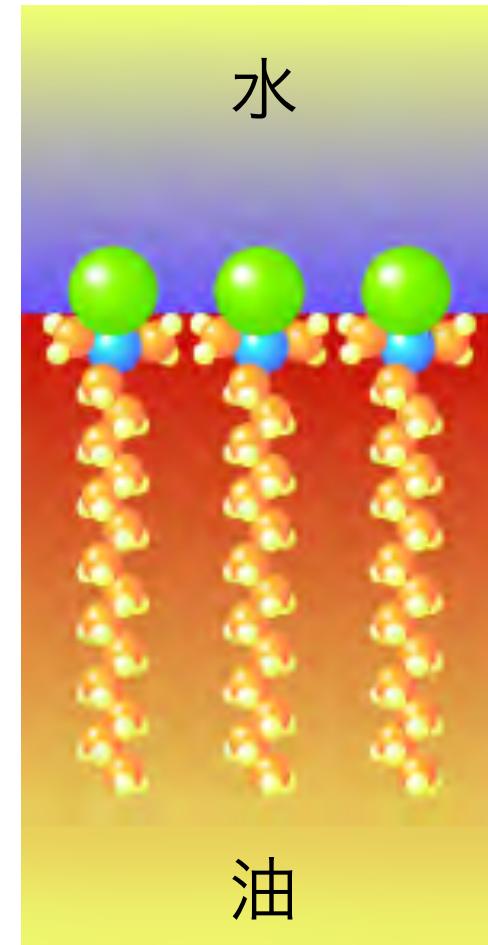


両親媒性分子

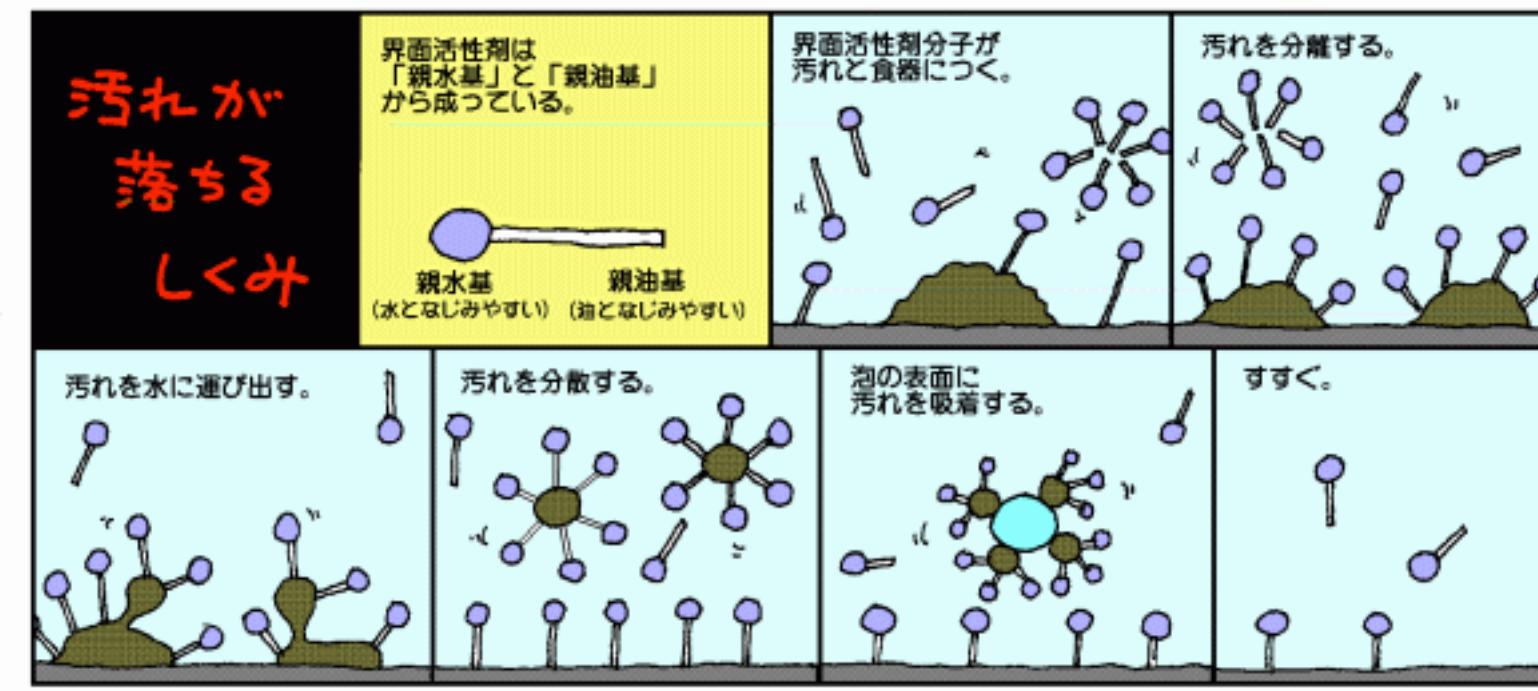


親水基

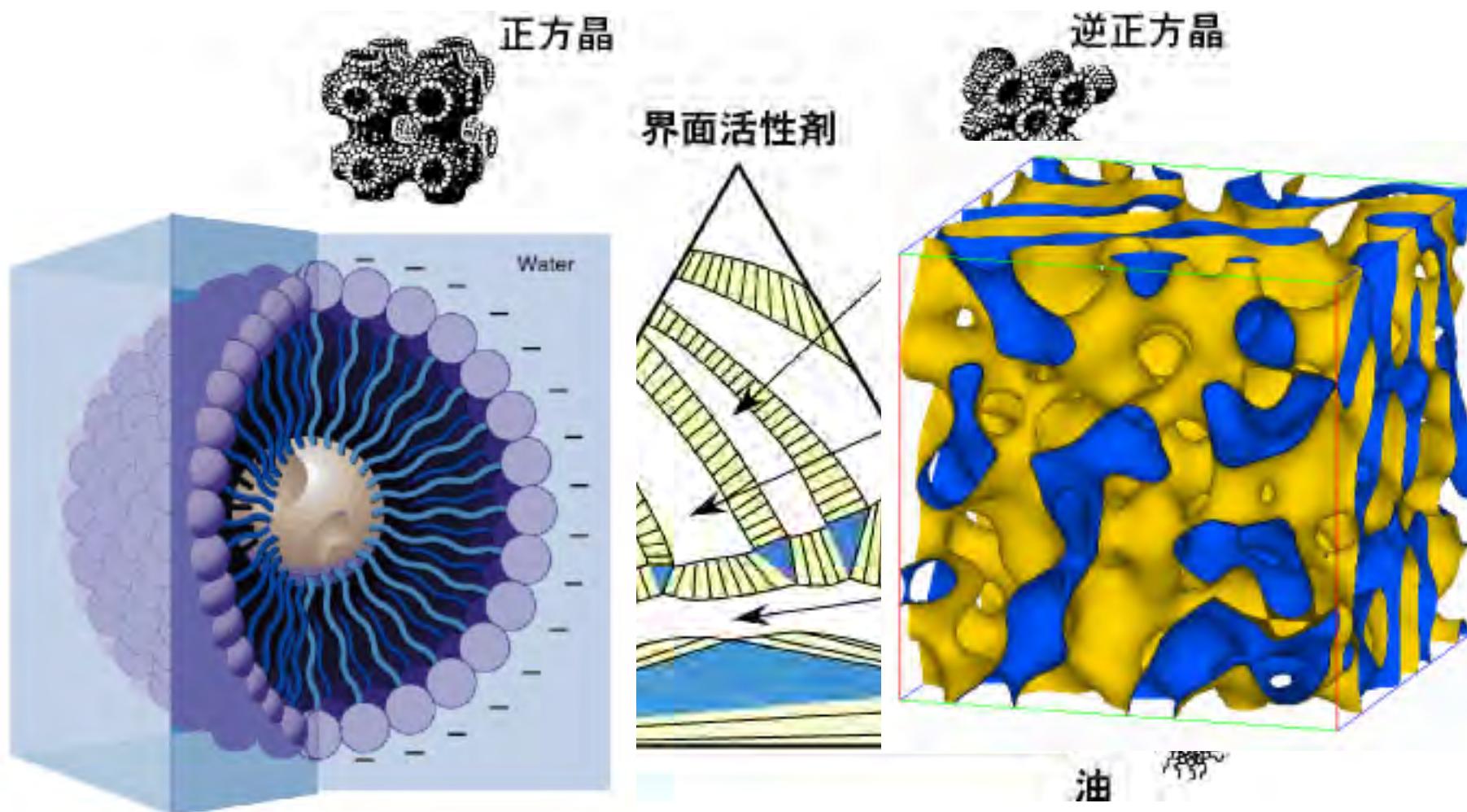
疎水基



界面活性



水+油+界面活性剂



ミセルの形成

ε_N を両親媒性分子1個あたりの凝集エネルギーとすると、凝集数Nのミセルの凝集エネルギーは $E_N = k_B T N \varepsilon_N$ と表せる。分子1個当たりの自由エネルギーを f とすると、 f は凝集エネルギーとエントロピーの和として次のように書ける。

$$f = \sum_N \frac{P_N}{N} \left[k_B T \left(\log \frac{P_N}{N} - 1 \right) + E_N \right]$$

ここで P_N は凝集数 N のミセルに取り込まれた両親媒性分子の割合で、 N 疑集体の数密度は P_N/N に比例している。両親媒性分子のモル分率を ϕ とすると、

$$\phi = \sum_N P_N$$

この条件の下で自由エネルギーを P_N について最小化すると、化学ポテンシャル μ が次のように得られる。

$$\mu = \epsilon_N + \frac{k_B T}{N} \log \frac{P_N}{N}$$

この式を変形すると

$$P_N = N \exp \left(\frac{N(\mu - \epsilon_N)}{k_B T} \right) \quad (*)$$

ここで $N=1$ とすることにより μ を消去して、1個ずつ分散している両親媒性分子の割合 P_1 を用いて次のように書き直すことができる。

$$P_N = N \left[P_1 \exp \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_N)}{k_B T} \right]^N$$

もし $\epsilon_1 < \epsilon_N$ であれば、ほとんどの両親媒性分子は溶媒中に単独で存在する。式(*)において $\mu - \epsilon_N$ が小さくなれば大きなミセルができやすくなる。これは小さなミセルを好む混合エントロピーの寄与が小さくなるからである。

ミセルができやすくなる濃度を「臨界ミセル濃度」 ϕ_c と呼び、次の条件により定義される。

$$\phi_c - P_1 = P_1$$

両親媒性分子の形状

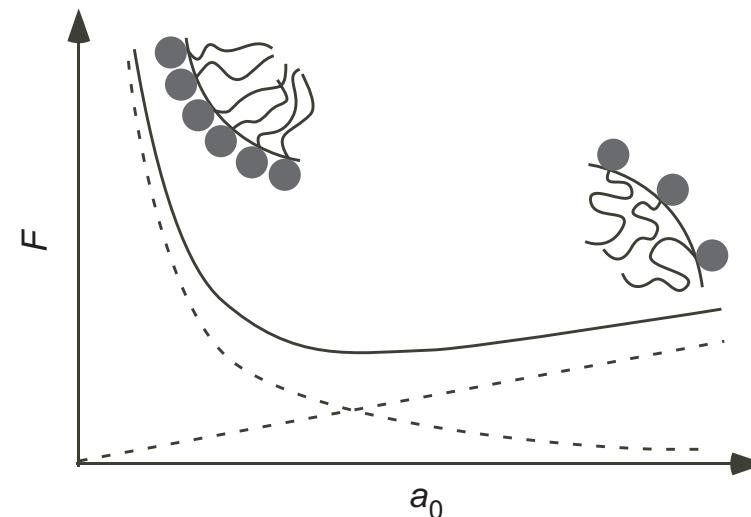
両親媒性分子の形状を3つのパラメータで記述する。

a_0 : 最適頭部断面積 (optimum head-group area)

l_c : 臨界鎖長 (critical chain length)

v : 脂水基体積 (hydrocarbon volume)

もし親水基頭部を無理に近づけようとするとき親水基間に働く電気的相互作用などにより自由エネルギーが増大する。一方親水基頭部を引き離すとすれば、疎水基が水に接触して界面張力が上昇する。従ってこれらの要因がバランスして F が最小になる値が a_0 になる。



臨界充填パラメータ

もしM個の両親媒性分子が半径rの球状ミセルを作っているとすると、ミセルの体積は $4\pi r^3/3 = Mv$ 、表面積は $4\pi r^2 = Ma_0$ である。Mを消去すると、半径 $r = 3v/a_0$ 。球状ミセルになるためには半径rが臨界鎖長 l_c より小さくなければならないので、

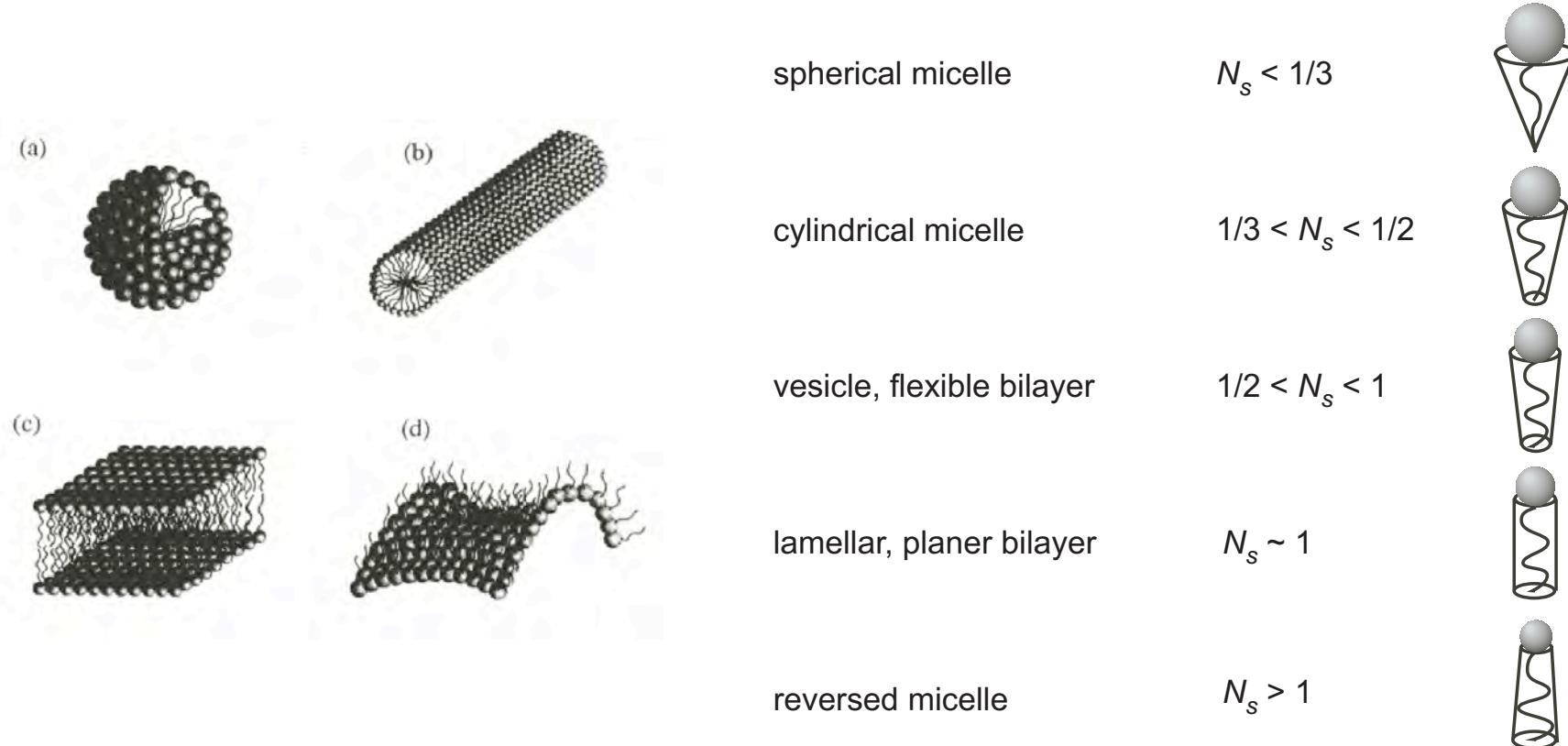
$$\frac{v}{l_c a_0} \leq \frac{1}{3}$$

ここで左辺を臨界充填パラメータ N_s と呼ぶ。

一方長さlのM個の両親媒性分子が半径rの円筒状のミセルを形成したとすると、体積は $\pi r^2 l = Mv$ 、表面積は $2\pi r l = Ma_0$ である。これらより半径 $r = 2v/a_0$ になるので、臨界充填パラメータに対する条件式は、

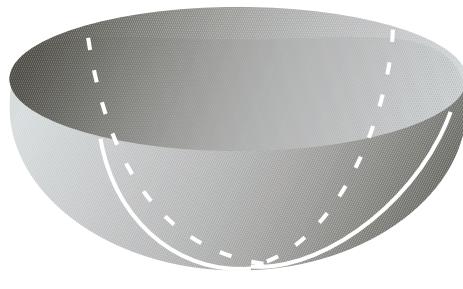
$$\frac{1}{3} < N_s \leq \frac{1}{2}$$

両親媒性分子の凝集構造

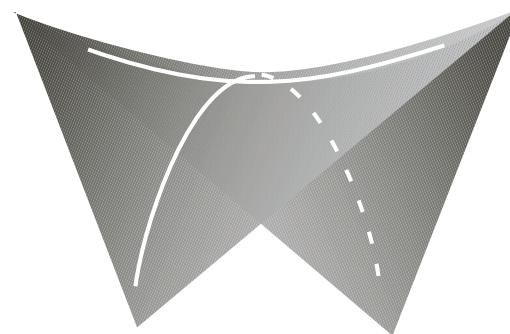


曲率弹性モデル

任意の曲面には2つの主曲率 c_1, c_2 が存在する。



$$c_1 > 0, c_2 > 0$$



$$c_1 > 0, c_2 < 0$$

微小面積 dA を曲率 c_1 と c_2 を持つ面に変形させる時の弾性エネルギーは、

$$\Delta E_{el} = \left[\frac{k}{2} (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{k} c_1 c_2 \right] dA$$

c_0 : 自発曲率

k : 曲げ弾性率、 \bar{k} : サドル・スプレイ弾性率

自発曲率は充填パラメータと関係がある。

エマルション



コロイド

コロイド粒子の大きさ

ろ紙は通過できるが、半透膜は通過できない。

識別の限界	電子顕微鏡 10^{-10}	限外顕微鏡 (1 nm) 10^{-9}	光学顕微鏡 10^{-8}	ルーペ 10^{-7} $(1\mu\text{m})$ 10^{-6}	肉眼 10^{-5}	10^{-4} (1 mm) 10^{-3}
粒子の直径 (m)						

コロイド：直径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が気相や液相中に分散している系

コロイドの特徴

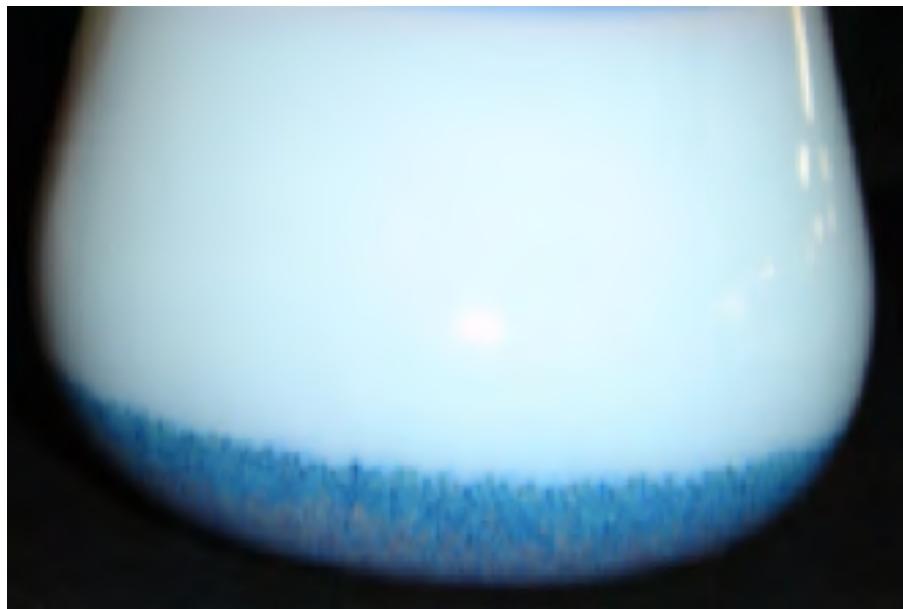
相互作用：到達距離が短く強さは $k_B T$ の数十倍～数百倍

平衡状態までの緩和時間：非常に長い

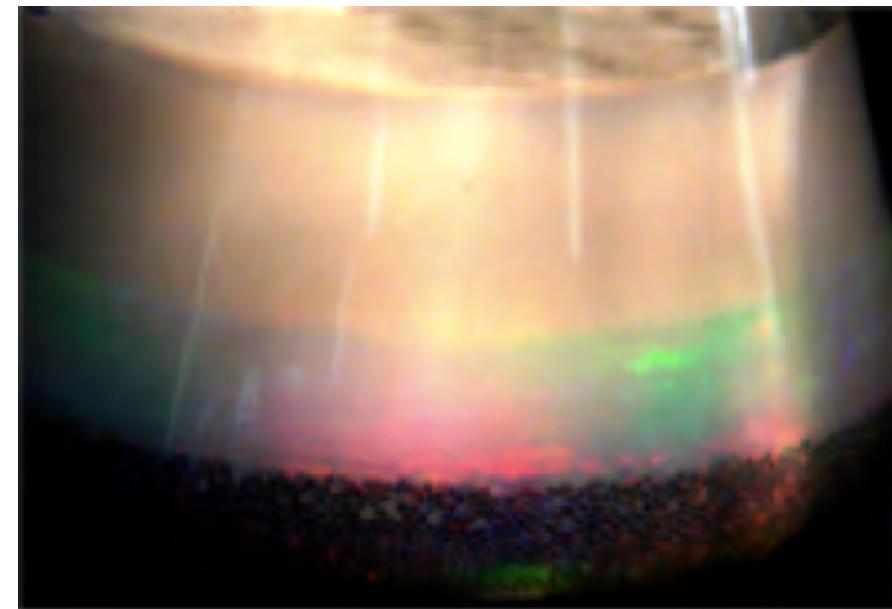
相分離：分散状態から凝集状態への変化で、非可逆的

分散媒	分散質	気体	液体	固体
気体			液体エアロゾル (霧、液体スプレー)	固体エアロゾル (煙)
液体		泡 (ビールの泡)	エマルション (ミルク、マヨネーズ)	ゾル、コロイド分散系、ペースト (ペンキ、歯磨き)
固体		固体泡 (発泡スチロール)	固体エマルション (アイスクリーム)	固体分散系 (オパール、真珠)

コロイドの秩序



分散コロイド



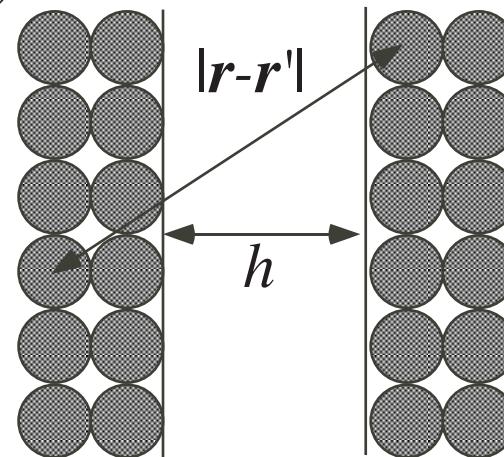
コロイド結晶

コロイド間の相互作用

(a)



(b)



距離 r だけ離れた中性原子間に働くvan der Waalsポテンシャル

$$U_{atom}(r) = -c \left(\frac{a_0}{r} \right)^6$$

a_0 は原子半径、 c は $k_B T$ の数分の1程度の定数。

コロイド間の相互作用は全ての原子間に働くvan der Waals力の総和だと考えられるので、

$$\begin{aligned} U_{particle}(h) &= - \int_{r_1 \in V_1} dr_1 \int_{r_2 \in V_2} dr_2 n^2 \frac{ca_0^2}{|r_1 - r_2|^6} \\ &= - \int_{r_1 \in V_1} dr_1 \int_{r_2 \in V_2} dr_2 \frac{A_H}{\pi |r_1 - r_2|^6} \end{aligned}$$

ここで n はコロイド粒子中の原子の数密度、 $A_H = \pi^2 n^2 c a_0^6$ はハマカ一定数で、 $n \sim 1/a_0^3$ より A_H は c と同程度の大きさになる。

コロイド粒子の大きさが粒子間距離よりも十分に大きいとする。また粒子表面は面積 S の平行な平面とする。すると $U_{particle}$ は $w(h)$ を単位面積あたりの相互作用エネルギーとして、

$$U_{particle}(h) = S w(h)$$

すると $U_{particle}$ の表式の右辺は次のように計算できる。

$$\int_{r_1 \in V_1} dr_1 \int_{r_2 \in V_2} dr_2 \frac{A_H}{\pi |r_1 - r_2|^6} = \frac{A_H}{12\pi h^2}$$

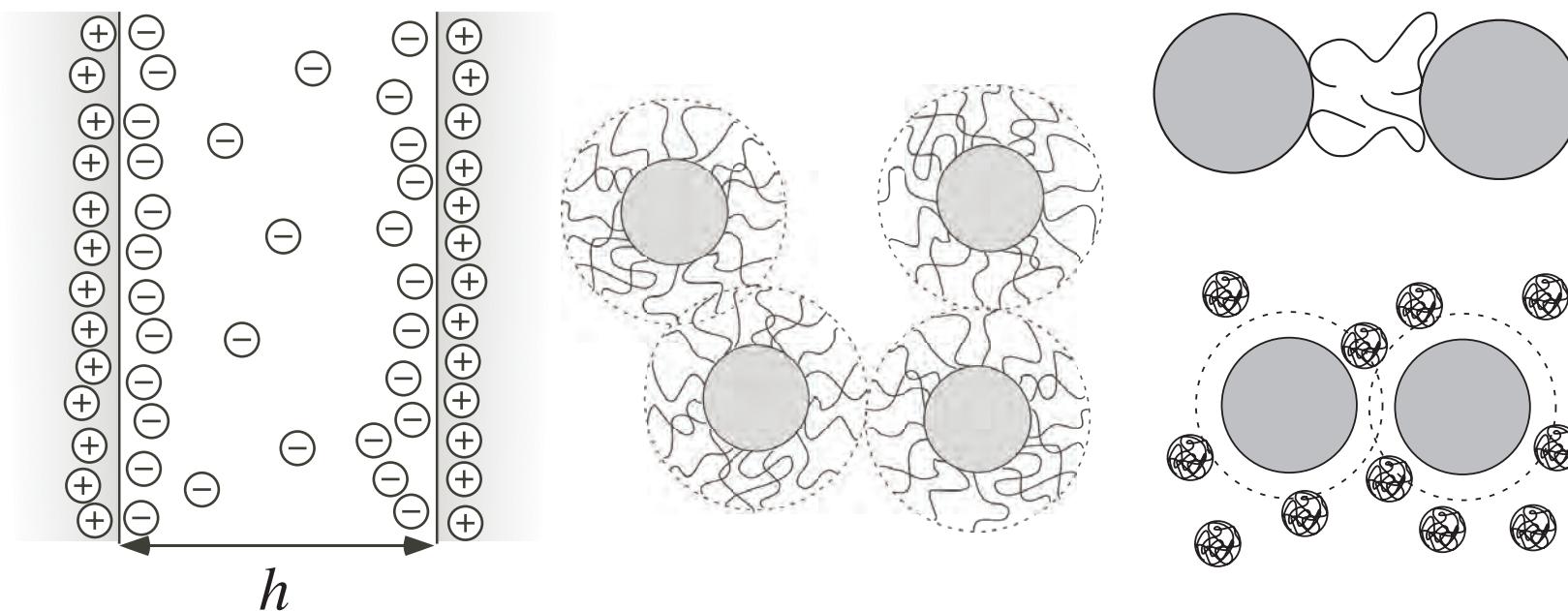
粒子が半径 R の球の場合は粒子表面間が h まで近づいた時に $S \sim Rh$ と考えられるので

$$U_{particle} \simeq S w(h) \simeq -A_H \frac{R}{h}$$

すなわちコロイド粒子間相互作用は、原子間相互作用よりも R/h 程度大きくなる。従って例えば $R=0.1 \mu\text{m}$ のコロイド粒子が $h \sim 1\text{nm}$ まで接近すれば $R/h=100$ となる。

分散の安定化

コロイド粒子間に働くvan der Waals相互作用は熱運動よりも遙かに大きいので、この力に打ち勝つような斥力を与えない限りコロイド粒子は凝集してしまう。そのための方法としては表面電荷によるものや、高分子によるものなどがある。



表面電荷による分散の安定化

帯電した表面から距離 z だけ離れた点の電位を $\psi(z)$ とする。表面が正に帯電していれば $\psi(0)=\psi_s>0$ で、電位は表面から遠ざかるにつれて減少する。

$$\psi(z) = \psi_s \exp(-\kappa z)$$

ここで $1/\kappa$ はデバイの遮蔽長で、次の式で与えられる。

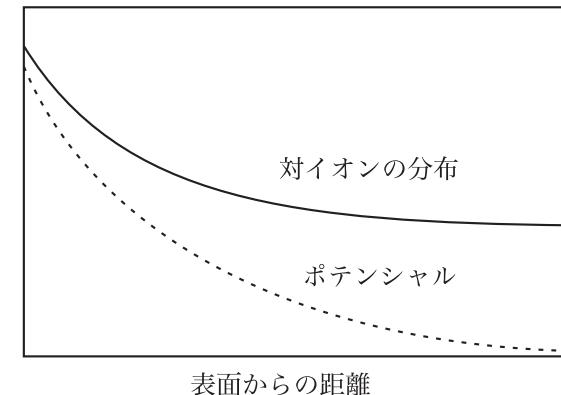
$$\kappa = \left(\frac{\sum_i n_i q_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2}$$

このデバイの遮蔽長はイオン濃度の増加によって減少する。例えばNaClの場合は

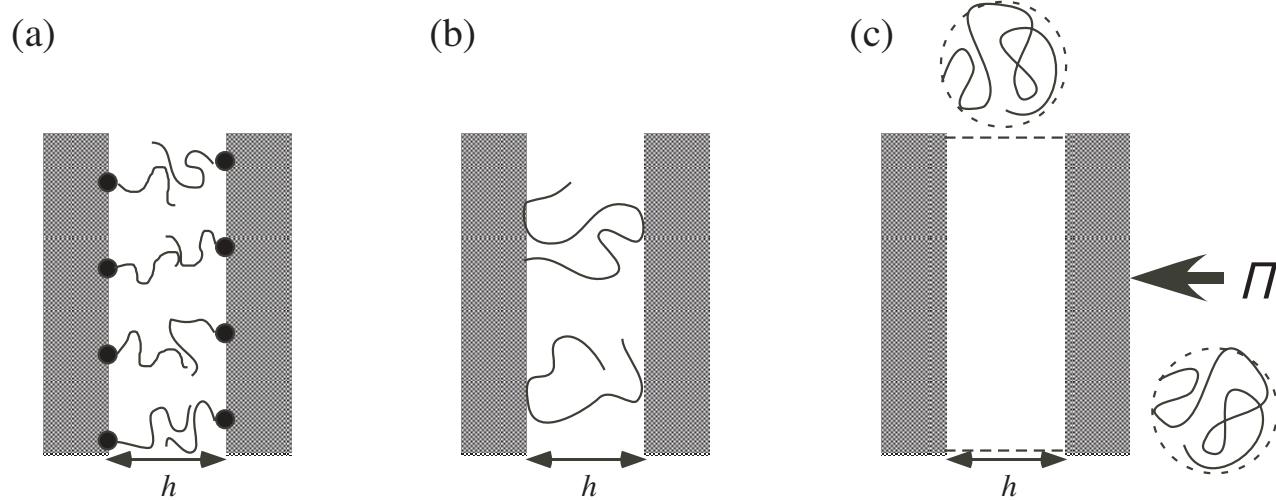
1mMのとき $1/\kappa \sim 10\text{nm}$

1Mのとき $1/\kappa \sim 0.3\text{nm}$

イオン濃度を上げると表面電荷が遮蔽されて、表面電荷による相互作用エネルギーも減少する。従って表面電荷によって分散しているコロイドに円を加えるとコロイドは凝集する。

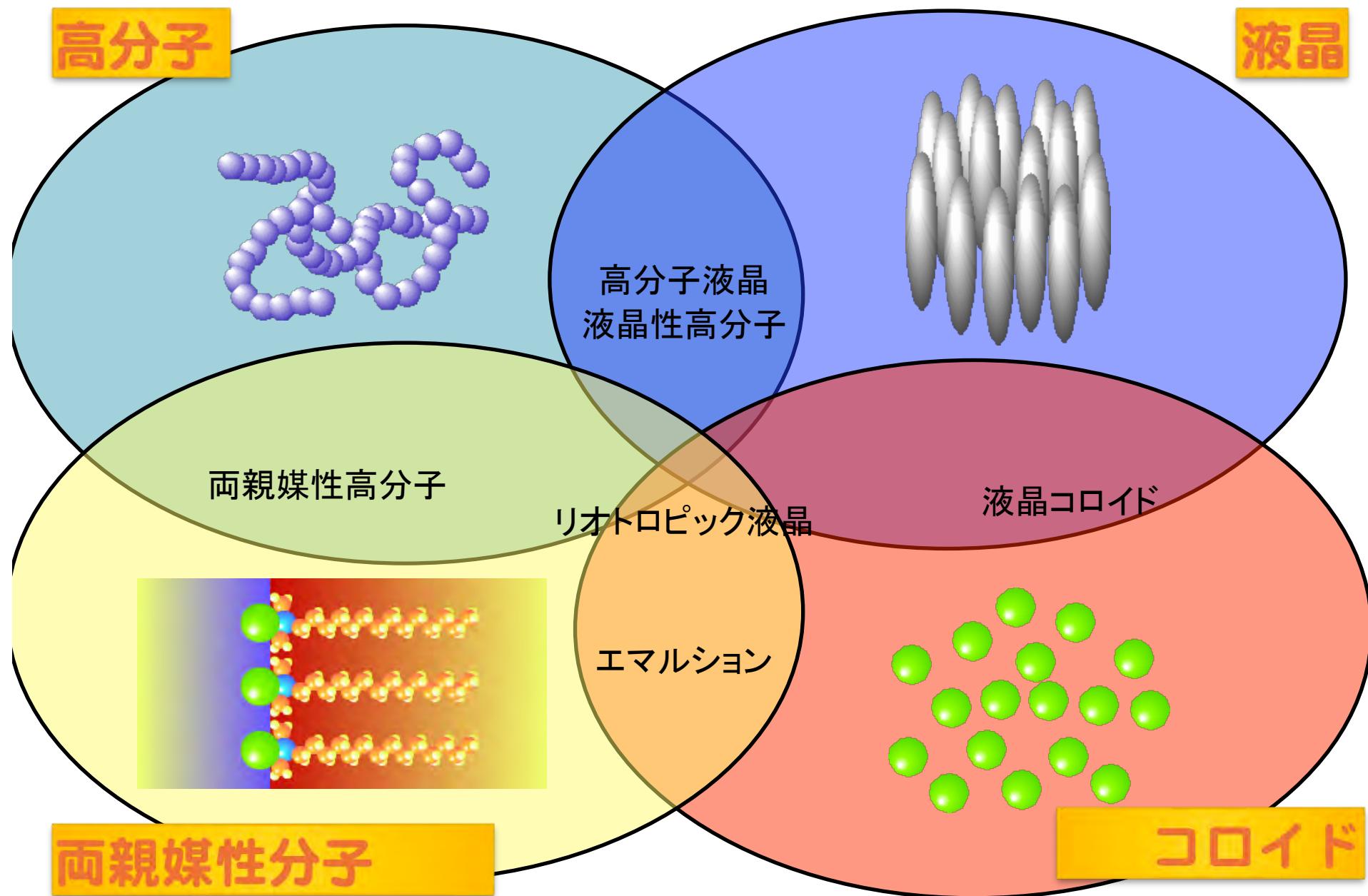


高分子による分散の制御



- (a) 高分子修飾による分散の安定化：粒子表面に溶媒との親和性の高い高分子を修飾すると、高分子は溶媒を取り込んで表面上に層を形成して斥力が生じる。
- (b) コロイド表面に吸着しやすい高分子を添加すると、高分子がコロイド粒子間にブリッジを作って凝集する。
- (c) 平板間距離が高分子の半径 R_g の2倍より小さくなると高分子は中に入れなくなるので、浸透圧 $\pi = n_p k_B T$ で平板が外から押されているのと同じことになって凝集が起きる。（枯渇効果）

ソフトマター

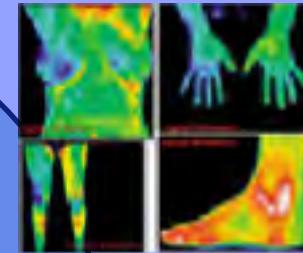


身の回りのソフトマター

高分子



液晶

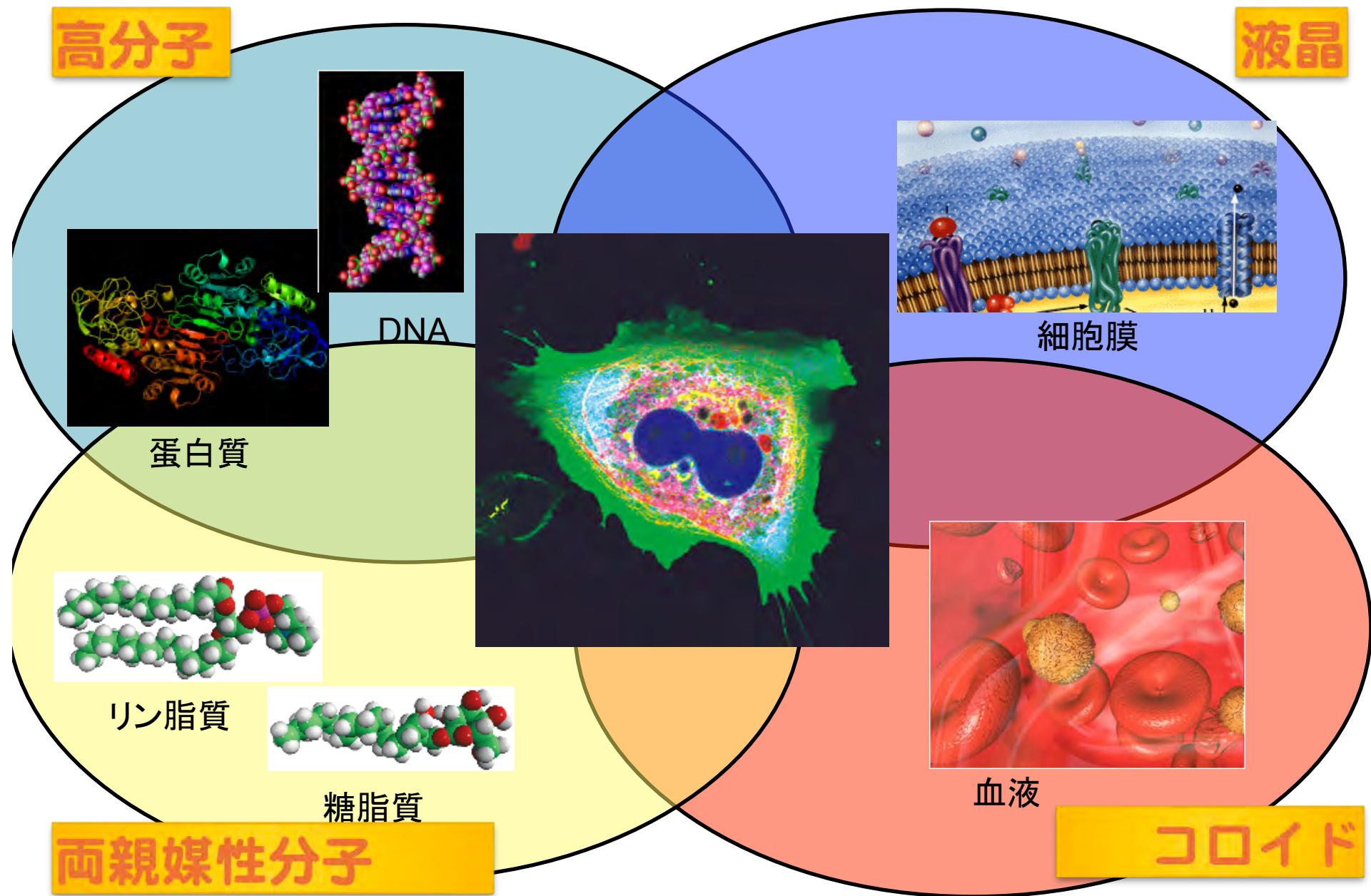


両親媒性分子



コロイド

生体とソフトマター



ソフトマター —やわらかな物質の物理学—

瀬戸秀紀 著 (高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所教授)

四六判 縦組 並製 160 頁 定価 1680 円 (本体 1600 円+税)

ISBN978-4-946553-53-0 C0042



テレビのブラウン管が駆逐されて液晶ディスプレイに置き換えられたように、またビンで供給されていた飲み物がペットボトルで売られているように、身の回りの物質はほとんどが「かたくて重い」から「やわらかくて軽い」ものに置き換えられる傾向があります。エネルギー消費を抑えて持続可能な社会を作っていくために、ソフトマター系材料の開発がこれまで以上に加速していくのは間違ひありません。そういう意味でも、ソフトマターの物性を支配する基本原理を解明することは、今後よりいっそう、重要になっていくはずです。

本書は、一般書の形式で出版される初めての「ソフトマター物理のガイドブック」になります。読者として理工系大学の専門に入る前の学部生を想定し、わかりやすくまとめられています。これらの説明を通じて、ソフトマターの基本原理の一端でも理解して頂ければ、と思います。

〈主要項目〉

第1章 ソフトマターとは何か

第2章 粘 弾 性

「かたい」ということと「やわらかい」ということ／ニュートン流体／粘弾性の性質／粘弾性の原因

第3章 ガ ラ 斯

液体の構造の緩和／ガラス転移／ガラスの理論

第4章 高 分 子

理想鎖／重なり合わない鎖／バネ・ビーズ模型／溶媒中の高分子／溶媒中の高分子の重なり／プラスチック／ゴムとエラストマー

第5章 界面と両親媒性分子

界面／親水性と疎水性／両親媒性分子／ミセル／臨界充填パラメータ／二重膜とベシクル／様々な凝集構造／三成分系の場合

第6章 液 晶

対称性と構造／液晶の構造／物性の異方性／液晶ディスプレイの原理

第7章 コロイド

ファン・デル・ワールス力／静電安定化／高分子による分散の制御／コロイド粒子の秩序化

第8章 生体の中のソフトマター

核酸／タンパク質／生体膜