

ソフトマターの物理学

瀬戸秀紀

総合科学研究機構
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

Version Oct. 22, 2025

第 6 章まで：2008 年 6 月
第 7 章、第 8 章：2014 年 10 月
補足修正：2015 年 8 月
誤記修正、及び UTF-8 で再コンパイル：2025 年 10 月

目次

第 1 章	はじめに	1
1.1	ソフトマターとは何か	1
第 2 章	粘弾性とレオロジー	5
2.1	ずり応力 (shear stress) とずり歪み (shear strain)	5
2.1.1	フック固体	5
2.1.2	ニュートン流体	6
2.2	非ニュートン流動	7
2.2.1	べき法則	9
2.2.2	Bingham の式	10
2.2.3	Herschel-Bulkley の式	10
2.2.4	Casson の式	11
2.3	レオメーター	12
2.3.1	回転円筒粘度計	12
2.3.2	典型的な例	15
第 3 章	液体とガラス	19
3.1	固体のヤング率	19
3.2	構造の緩和	20
3.3	ガラス転移	22
3.3.1	ガラス転移の特徴	22
3.3.2	ガラスの理論	24
3.3.3	ガラスの構造	26
第 4 章	秩序変数と相転移	29
4.1	秩序変数	29
4.1.1	気体の凝結	30
4.1.2	常磁性/強磁性転移	30
4.1.3	秩序/無秩序転移	30
4.2	液/液相分離	32
4.2.1	正則溶液モデル	32
4.2.2	混合のエントロピー	33
4.2.3	混合のエネルギー	34

4.2.4	混合の安定性	35
4.2.5	不安定と準安定	36
4.2.6	相図	37
4.3	相分離の運動学	38
4.3.1	スピノーダル分解	39
4.3.2	Cahn-Hilliard 方程式	40
4.3.3	核生成・成長	43
4.3.4	相分離の終期ステージ	44
第 5 章	高分子	47
5.1	高分子とは	47
5.2	理想鎖	49
5.3	ガウス鎖	51
5.4	排除体積鎖	52
5.5	溶媒の効果	53
5.6	Flory-Huggins 理論	55
第 6 章	両親媒性分子	59
6.1	親水性と疎水性	59
6.2	ミセルの形成	60
6.3	両親媒性分子の凝集構造	62
6.4	球状ミセルと臨界ミセル濃度	64
6.5	円筒状ミセル	65
6.6	二重層膜とベシクル	67
6.7	曲率弾性モデル	67
6.8	高濃度で見られる相	68
第 7 章	液晶	73
7.1	液晶とは	73
7.2	ネマチック相の秩序変数	76
7.3	マイヤー・ザウペの理論	77
7.4	連続体理論	81
7.5	フレデリクス転移	82
第 8 章	コロイド	85
8.1	コロイド分散系	85
8.2	コロイド間に働く相互作用	86
8.2.1	表面電荷による分散の安定化	88
8.2.2	高分子による分散の制御	89

目 次

2.1	ずり応力とずり歪み	5
2.2	非ニュートン流体の流動曲線	7
2.3	Bingham 流体の応力に対する応答の時間依存性	8
2.4	見かけの粘度とずり速度の関係。(a) ニュートン流体。(b) ずり流動化する場合。(c) ずり粘稠化する場合。	8
2.5	べき法則に従う場合の流動曲線	9
2.6	Bingham 流動する場合の流動曲線	10
2.7	Herschel-Bulkley の式に従う場合の流動曲線	11
2.8	Casson の式に従う場合の流動曲線	12
2.9	回転円筒粘度計	13
2.10	ニュートン流体における角速度 Ω とトルク M の関係	16
2.11	べき法則に従う場合の角速度 Ω とトルク M の関係	16
2.12	Bingham 流体の場合の角速度 Ω とトルク M の関係	18
3.1	固体のモデル	19
3.2	(a) 液体の模式図。(b) グレーの原子が周囲の原子が作る「籠」を抜け出して構造緩和する様子	21
3.3	原子が安定点のまわりで熱振動しているときの特徴的な時間 t_{vib} と原子が再配置するまでの特徴的な時間 t_{config} の温度依存性	22
3.4	液体を冷やして結晶あるいはガラスに移したときの体積の温度変化。 T_m が結晶化温度で、 T_g がガラス転移温度	23
3.5	(a) ガラス転移温度 T_m 前後における定圧比熱の温度変化。(b) 液体から結晶あるいはガラスになったときのエントロピーの温度変化	24
3.6	高温では (a) のように 1 つの原子が動いても他の原子に及ぼす影響が小さいが、低温では (b) のように 1 つの原子が動くことにより多くの原子が影響を受ける。このように同時に原子が動く領域を「協調的再構成領域」とよぶ	25
4.1	秩序変数の温度変化。(a) 一次転移 (b) 二次転移	30
4.2	気体の凝結と秩序変数	31
4.3	磁性体の常磁性・強磁性転移における秩序変数の温度変化	31

4.4	秩序無秩序転移における秩序変数の温度変化	32
4.5	A, B2 種類の液体の混合	33
4.6	混合溶液の自由エネルギー	35
4.7	(a) 混合状態が安定な場合の自由エネルギー。(b) 相分離状態 が安定な場合の自由エネルギー	36
4.8	ϕ_a が準安定状態で、 ϕ_b が不安定状態	36
4.9	自由エネルギーの χ による変化	37
4.10	バイノーダル線とスピノーダル線	38
4.11	気体・液体相分離の相図	39
4.12	振幅拡大係数の波数依存性	42
4.13	相分離領域の大きさ r による自由エネルギーの差	43
4.14	スピノーダル分解の 3 つのステージ	44
5.1	高分子のいろいろな種類 (R.A.L.Jones "Soft Condensed Mat- ter" Fig.5.1 より)	48
5.2	(a) ポリエチレン分子の微視的構造。(b) 分子全体の形態。分 子は C-C 結合の回りに回転できるので、全体としてはやわら かな紐のように見える (岩波講座現代の物理学「高分子物理・ 相転移ダイナミクス」図 1-1 より)	49
5.3	高分子の格子模型。白丸がセグメント、太線がボンドを表す (岩波講座現代の物理学「高分子物理・相転移ダイナミクス」 図 1-2 より)	50
5.4	ガウス鎖の模式図 (岩波講座現代の物理学「高分子物理・相転 移ダイナミクス」図 1-3 より)	52
5.5	格子の上に置かれた排除体積鎖 (岩波講座現代の物理学「高分子 物理・相転移ダイナミクス」図 1-4 より)	54
5.6	2 相分離する高分子	56
6.1	両親媒性を作る典型的な凝集体 (R.A.L.Jones "Soft Condensed Matter" Fig.9.1 より)	62
6.2	頭部断面積による自由エネルギーの変化	63
6.3	両親媒性分子の凝集体形状と充填パラメータの関係	64
6.4	円筒状ミセルの凝集数分布	66
6.5	曲面の主曲率の典型的な例	68
6.6	(a) 球状ミセル、(b) 円筒状ミセル、(c) 層状構造、(d) サド ル状構造 (ハムレー「ソフトマター入門」図 4.24 より)	69
6.7	ミセルが作る高次構造。(a) キュービック相、(b) ヘキサゴナ ル相、(c) ラメラ相、(d) 双連結キュービック相 (ハムレー「ソ フトマター入門」図 4.25 より)	70

6.8	両親媒性分子の濃度変化による構造の変化（ハムレー「ソフトマター入門」図 4.26 より）	70
6.9	逆凝集構造の例。(a) 球状逆ミセル、(b) 柱状逆ミセル、(c) サドル曲面（ハムレー「ソフトマター入門」図 4.27 より） . . .	71
7.1	サーモトロピック液晶の温度による相転移の模式図。(a) は等方相で、重心も配向もランダム。(b) は液晶相で、重心位置はランダムだが配向は揃っている。(c) は結晶相で重心も配向も揃っている。	74
7.2	(a) スメクチック A 相。(b) スメクチック C 相。	75
7.3	(a) カイラルネマチック相。(b) カイラルスメクチック相。 . .	75
7.4	(a) ディスコティック相。(b) カラムナー相。	75
7.5	基板に対する液晶分子の配向。(a) ホメオトロピック配向。(b) プレーナー（ホモジニアス）配向。	76
7.6	配向ベクトル \mathbf{n} と分子の向きを表すベクトル $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ 。	76
7.7	式 (7.3) と式 (7.3.17) の関係。	80
7.8	(a) 液晶の秩序変数 S の温度依存性。(b) 自由エネルギーを S の関数として表した時の温度による関数形の変化。 T_{c1} は局所安定な液晶相が現われる温度。 T_{c2} は等方相が不安定になる温度。（土井正男「ソフトマター物理学入門」第 5 章より） . . .	81
7.9	フランク弾性の式の各項に対応する配向ベクトルの空間変化。(a) 広がり (splay) $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$ 、(b) ねじれ (twist) $\nabla \times \mathbf{n} \neq 0$ 、(c) 曲がり (bend) $\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) \neq 0$ 。（土井正男「ソフトマター物理学入門」第 5 章より）	81
7.10	フレデリクス転移。(a) 液晶に磁場 H を加えて液晶層を通過する光の強さを制御する。(b) 配向ベクトルの空間変化。 $H < H_c$ では配向ベクトルは x 軸を向いたままだが、 $H > H_c$ では磁場方向を向くようになる。（土井正男「ソフトマター物理学入門」第 5 章より）	82
8.1	コロイドの分類	86
8.2	(a) 原子間に働く van der Waals 相互作用。(b) コロイド粒子間の van der Waals 相互作用。 h は粒子表面間の距離を表す .	86
8.3	水溶液中の帯電表面近くの電荷分布	88
8.4	帯電表面間に働く表面力に対する塩の効果。塩濃度が増大するにつれて、表面力ポテンシャルは (i)(ii)(iii) のように変化する	89

8.5 コロイドの分散と凝集に対する高分子の効果。(a) 溶媒と親和性の良い高分子の一端を表面に固定すると、表面が高分子に覆われて凝集を妨げる。(b) 表面に吸着性のある高分子を添加すると、表面の間に高分子のブリッジができて凝集が起こる。(c) 表面に吸着しない高分子を添加すると、枯渇効果により凝集が起きる	90
--	----

第1章 はじめに

1.1 ソフトマターとは何か

まずは身の回りを見てみよう。ノートパソコンのディスプレイは**液晶**が配列して文字や絵を表示しているし、叩いているキーボードのキートップは**プラスチック**でできている。コンピューターの筐体もプラスチックの場合も多いだろう。手元にあるのは**ガラス**のジョッキに注がれて**泡**が盛り上がっているビールだろうか？それともコーヒーやお茶だろうか？コーヒーだったら**ミルク**を入れているかもしれない。いずれにせよ飲み終わったら台所に持って行って、**洗剤**で良く洗うことであろう。手が荒れないようにするためには、**ゴム**手袋をした方が良いでしょう。

上に書いたのはほんのちょっとした例である。上に登場したさまざまな物質が、ここで説明しようとしている「ソフトマター」と言われる物質系の一例なのだ。世の中、家や橋や道路などのしっかりした構造物を作るには、金属やセラミックス等の「ハードマター」を利用した方が良いのは当然だが、それだけでは豊かな生活は営めない。衣類や食事やその他もろもろ、生活を豊かにするために用いられる物質は「ソフトマター」に分類されるものの方が圧倒的に多いのだ。だいたい人間の身体だって、「ハード」なのは骨や歯などほんの一部だけである。その他の器官はほとんど全てが、やわらかな物質でできているのである。

もちろん人間は有史以来これら「ソフトマター」を生活に利用してきた。動物の毛皮を縫って衣服を作ったのは2,3万年前と言われていて、布の発明はもう少し新しいらしいが、いずれにせよ「青銅器時代」は5000年前頃からだと考えられているから、金属と同程度かそれ以上の付き合いがあるのは間違いない。18世紀の産業革命は繊維工業から始まっているし、鉄鋼などの重工業が盛んになった第二次産業革命の頃には高分子が初めて合成されている。すなわち化学や工業の分野では、ソフトマターはハードマターよりも先を進んでいた、と言って良いであろう。

ところが物理学の歴史からみると、状況はむしろ逆なのである。熱機関の振舞いを説明しようと言う動機から熱力学が発展したのは19世紀のこと。統計論を利用することにより多体系を扱う物理学である統計力学が起こったのも、ほぼ同時期の事である。更に20世紀初頭には量子力学の発展が巨大なインパクトを与え、電子の振舞いを記述することにより物質の様々な性質が

説明可能であることが分かった。すなわち気体と液体を主に統計力学が、固体を主に量子力学が担当することで、身の回りの物質の性質を説明しようとする物性物理学（あるいは凝縮系の物理学）がスタートすることになる。とりわけ1928年のブロッホによる貢献は大きなもので、彼の理論を出発点とした固体電子論は80年後の今でも物性物理学の主流をなしている、と言って良いのである。

一方、ソフトマターについてはどうか。前述したように高分子や液晶、コロイドなど個別の物質系についての科学には古くから多くの研究者が取り組んでいて、膨大なデータが蓄積され、工業的応用も幅広く行われている。しかしながら物理学的観点から取り組まれるようになったのは、比較的最近の事であると言って間違いない。例えば「ソフトマター」と言う言葉自体が現れたのは、1990年前後のことなのだろう。（好村他訳、ハムレー「ソフトマター入門」参照。）また、ソフトマターの物理の研究者として最も著名なド・ジャン（ノーベル賞の受賞者でもある）が高分子物理の本質的な理解に至ったのは、1970年代前半のことらしい。（ド・ジャン「高分子の物理学」参照。）ワトソンとクリックがDNAの二重螺旋構造を明らかにして半世紀が経つが、これを嚆矢として始まった生物物理と比較しても、短い歴史しか持たないのだ。

なぜ、その様な事情になったのか。それはやはり「ソフトマター」自体の難しさにあるのではないか、と思われる。物理学的に見て難しい、と考えられる側面は色々あるが、端的にはその「ソフト」な性質がそうだ。物質が固いか柔らかいかを確かめるには押してみればいいわけだが、これを物理の言葉では「物質の力学的応答を見る」と言う。ある力を加えたときに、少ししか変形しない場合を「固い」と言い、大きく変形するなら「柔らかい」と言うわけだ。少ししか変形しないと言うことは、平衡位置からのずれが小さいと言うこと。すなわち微小変位として扱うことができるわけで、線型応答だけを議論すれば話は済む。だが大きく変形するとなれば話は別だ。最初から非線型応答を扱わなければ、その性質を理解することはできないことになる。

またソフトマターがヘテロな（一様でない、と言うこと）物質系であり、ほとんどの場合中間スケールの構造を持っている、と言うことも事情を複雑にしている要因の一つだ。例えば固体の場合は原子が数Åのスケールで規則正しく並んでいるので、その並んでいる一つの単位（「単位格子」と言われる）の中の電子状態を理解すればマクロな性質も理解できる。（正確には「理解できる場合が多い」と言うべきだが。）すなわち量子力学によるミクロな状態の理解が、マクロな物性の理解に直結する。（一方単純な気体や液体の場合には、統計力学や熱力学が活躍する。こちらは原子や分子の詳細に関わらず、集団としての振舞いを記述できる。）

それに対してソフトマターは、多くの場合原子スケールからナノスケール、マクロスケールに至る数層の階層構造を持っている。例えばソフトクリー

ムは、氷やタンパク質、油脂、空気等がミリメートル以下のサイズのクラスターをなし、これらが混合していると言う立派な(?)コロイドである。もし分子スケールで混じり合って規則格子を組んでいたりしたら、絶対に滑らかな(ソフトな)舌触りは得られない。

またゼリーやこんにゃく、ゴムなどは全て高分子からできていて、これらが架橋したゲルである。高分子ゲルは一定以上の速さで力を加えると架橋点が動かないため弾性的な性質(固体のような性質)を示すが、ゆっくりした力が加わると架橋点のつなぎ変えが起きて流体のように流れる(こともある)。ゲルに限らず高分子は分子振動や回転、レプテーションなど様々なスケールで様々な特徴的時間の運動モードを持っているので、外力に対する応答も複雑だ。

ついでに言えば、ソフトマターの典型の一つであり、その上最も複雑なのは生命体であろう。例えばタンパク質は巨大な高分子だが、生体内では単純に固まっているわけではなく規則的に折り畳まれた高次構造をなしている。そしてこれらが自発的に自分が居るべき場所(例えば生体膜の特定の部位など)を発見して、その場において環境の変化に応じて変形したり化学変化したりしているわけだ。

更に生体機能との関連で重要なのはマイクロメータースケールの構造だが、このスケールは熱揺らぎの影響を受けやすい大きさでもある。従って熱の影響を平均化して取り扱うことのできる通常の熱力学や統計力学の環境とは違って、もっとダイレクトに熱(=エネルギー)を扱う必要がある。すなわちこのスケールの世界を正確に理解しようとするならば、非平衡統計力学の枠組みが必要になるのである。

この、少々厄介なソフトマターの世界を物理学で理解しようとするならば、どのような道具立てが必要か。そのためのキーワードは「秩序変数」であり「相転移」であり「自己組織化」であろう。つまり主に固体の振舞いを理解するために用いられて来た統計力学の枠組みを利用して、ナノからミクロ、そしてマクロに至る階層構造を理解することが必要なのだろう、と私は思う。そのためにはまずは平衡論から出発し、階層構造の形成要因を明らかにすると言う流れと、非平衡論からアプローチして物質の性質に具体化していく、と言う両方の流れが必要なのではないだろうか。

第2章 粘弾性とレオロジー

ソフトマターの「やわらかさ」は、力に対する物質の応答として定義することができる。固体では弾性、流体では粘性がこれに相当するが、「やわらか」な物質であるソフトマターは、一般に固体的な性質（弾性）と流体的な性質（粘性）の両方、すなわち粘弾性的な性質を持つことが多い。そこでこの章では「ずり応力」に対する応答を定義した上で「粘弾性」について説明し、どのような物質で現れるか、それをどのように考えるのか、などについて議論することにする。

2.1 ずり応力 (shear stress) とずり歪み (shear strain)

粘弾性について議論する前に、ずり応力に対する固体の応答の様子を示す弾性と、液体の振る舞いである粘性について定義しよう。

2.1.1 フック固体

理想化された完全弾性体はフック固体 (Hookean solid) と言い、加えられたずり応力 τ に対してそれに比例してずり歪み γ だけ変形する。ここでずり応力 τ は、図 2.1 のような物体の平行な 2 つの平面（上面を P、下面を Q とする）に逆方向にける力を F 、平面の面積を A とすると、

$$\tau = F/A \quad (2.1.1)$$

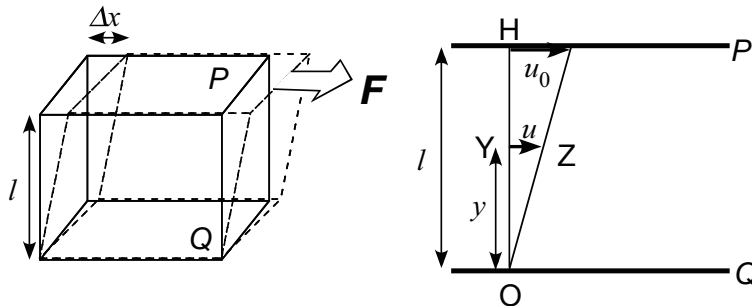


図 2.1: ずり応力とずり歪み

で与えられる。また2つの平面間の距離を l 、力 F による変形の量を Δx とすると、ずり歪みは

$$\gamma = \Delta x / l \quad (2.1.2)$$

である。フック固体では力と変形の関係は**フックの法則 (Hooke's law)**

$$\tau = G\gamma \quad (2.1.3)$$

に従い、**ずり弾性率 (shear modulus) G** は定数となる。この G は張力 (tensile stress) T による引っ張り歪み (tensile strain) s との間をつなぐ比例定数 $E = T/s$ (**伸び弾性率 (Young's modulus)**) に対応すると言えば、バネなどにおけるフックの法則との対応がつきやすいであろう。

2.1.2 ニュートン流体

一方、図 2.1 の固体の代わりに流体を挟んだ場合を考える。下面 Q を固定し上面 P を一定の速度 u_0 で平行に動かすとすると、 P 、 Q 間の流体も P に平行に運動し、流体の各点における速度は時間的に変化せず「定常流」となるであろう。このような流体の運動を **Couette 流** と言う。

今、 P 、 Q に垂直な線分 OH を引いてこの線分上での流体の速度を考える。上面と下面の近くで流体がスリップしない、という条件を与えれば、 O における速度は 0 、 H における速度は u_0 である。線分 OH 上の任意の1点 Y における速度 u は O からの距離 y に比例して増えると考えられるので、比例定数を D とすると

$$u = Dy \quad (2.1.4)$$

$y = l$ の時は $u = u_0$ を用いれば

$$D = \frac{u_0}{l} \quad (2.1.5)$$

となる。ここで D を**速度勾配**と呼ぶ。

点 Y を通る平行平面 YZ を考えると、 YZ の上側の流体は下側の流体に YZ に平行な力を及ぼしている。また YZ の下側の流体は反作用として同じ大きさで向きが逆の力を及ぼす。この力は前述したずり応力と同じものである。

流体にずり応力 τ を加えると流れが生じるので、ずり歪み Δx は時間とともに増大する。ここで**ずり速度** (ずり歪みの増大の比率) $\dot{\gamma} = \gamma / \Delta t$ がずり応力に対して一定である流体を、**ニュートン流体 (Newtonian fluid)** と呼ぶ。図 2.1 のような状況で流体の上面と下面を平行な板で挟み、これらの板を相対速度 u_0 で動かした時に板が流体から受ける抗力を F とすると、

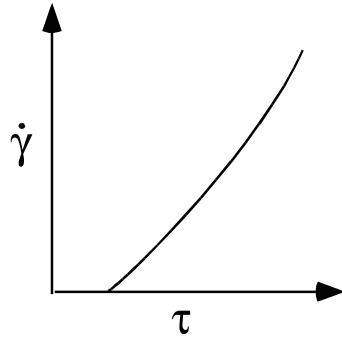


図 2.2: 非ニュートン流体の流動曲線

$$F = A\eta \frac{u_0}{l} \quad (2.1.6)$$

と書ける。そしてこの式と式 (2.1.1), (2.1.5) から得られる

$$D = \frac{\tau}{\eta} \quad (2.1.7)$$

をニュートンの粘性法則と呼ぶ。ここで η は粘性 (viscosity) で、ニュートン流体の時は温度によって決まる物質定数である。ここで $u_0 = \Delta x / \Delta t$ より

$$\frac{u_0}{l} = \frac{\Delta x}{l} \frac{1}{\Delta t} = \frac{\gamma}{\Delta t} = \dot{\gamma} \quad (2.1.8)$$

なので、一般的に

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1.9)$$

と書ける。すなわちずり応力 τ は y には無関係で、流体のいたるところで等しいことが分かる。

2.2 非ニュートン流動

ニュートンの粘性法則に従わない流体を一般に**非ニュートン流体**と言い、その流動を**非ニュートン流動**と言う。高分子溶液やコロイド分散系など粘弾性を示すソフトマターは、一般に非ニュートン流体に属している。

非ニュートン流動では、ずり速度 $\dot{\gamma}$ とずり応力 τ との関係は一般に

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (2.2.1)$$

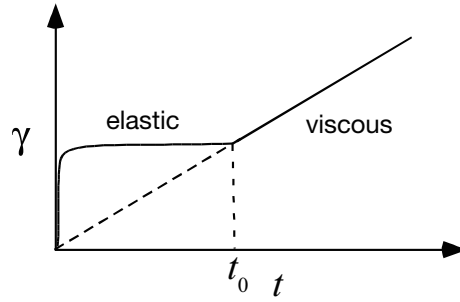


図 2.3: Bingham 流体の応力に対する応答の時間依存性

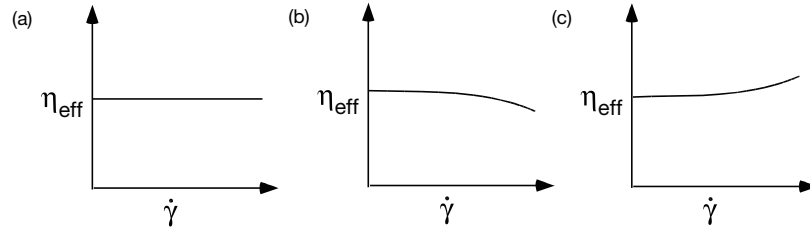


図 2.4: 見かけの粘度とずり速度の関係。(a) ニュートン流体。(b) ずり流動化する場合。(c) ずり粘稠化する場合。

と書ける。ここで $\dot{\gamma}$ を τ に対して書いた曲線を**流動曲線**と言い、ニュートン流体の場合は原点を通る直線になるのに対して、非ニュートン流体では一般に図 2.2 のような曲線になる。

またこの振る舞いは、応力に対する応答が時間依存する、と見ることもできる。例えば後述する Bingham 流体の場合は、図 2.3 のようにある緩和時間 t_0 を境界にして弾性的振る舞い $\tau = G_0\gamma$ から流体的振る舞い $\tau = \eta_B\dot{\gamma}$ に移行する。ここで

$$G_0 = \frac{\eta_B}{t_0} \quad (2.2.2)$$

を**瞬間ずり弾性率 (instantaneous modulus)** と言う。

ニュートン流体では粘度 η が $\tau/\dot{\gamma}$ により表されるので、同様に非ニュートン流体の場合にも

$$\eta_{eff} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.2.3)$$

によって**見かけの粘度 η_{eff}** を定義する。一般に η_{eff} は $\dot{\gamma}$ に依存し、物質定

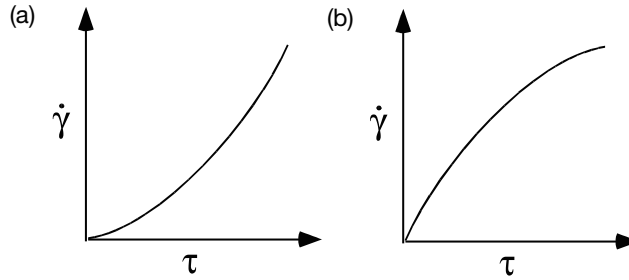


図 2.5: べき法則に従う場合の流動曲線

数ではない。またニュートン流体では $\dot{\gamma} = \tau/\eta$ であることから $\eta = d\tau/d\dot{\gamma}$ とも書けるので、これを非ニュートン流体に適用して

$$\eta_{diff} = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \quad (2.2.4)$$

により微分粘度 η_{diff} を定義できる。これは流動曲線上の 1 点における接線の傾きである。

一般に流体の見かけの粘度 η_{eff} とずり速度 $\dot{\gamma}$ の関係は、図 2.4 のように 3 つに分類できる。ここで (a) は η_{eff} が $\dot{\gamma}$ によらないニュートン流体の場合で、(b) は η_{eff} が $\dot{\gamma}$ の増大とともに減少するずり流動化 (shear thinning)、(c) は η_{eff} が $\dot{\gamma}$ の増大とともに増大するずり粘稠化 (shear thickening) の場合である。ずり流動化はペンキなどで見られ、ずり粘稠化は粒子濃度の高いペースト等で見られる。

非ニュートン流体の流動曲線は流体の種類によって異なるが、典型的なものをいくつかここに示しておく。

2.2.1 べき法則

k と n を正の定数として

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau^n}{k} \quad (2.2.5)$$

と書ける場合をべき法則と言う。 $n > 1$ の場合には図 2.5(a) のようになり、 $n < 1$ の場合は図 2.5(b) のようになる。 $n = 1$ の場合はもちろんニュートン流体である。

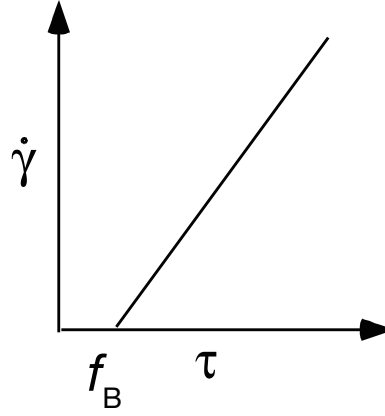


図 2.6: Bingham 流動する場合の流動曲線

2.2.2 Bingham の式

粘土のペーストやペンキ、印刷のインク、アスファルト、擦糸等、ずり応力 τ がある臨界値 f_B を越えない場合は流動を起こさないが、 f_B を越えると初めて流動し、ずり速度 $\dot{\gamma}$ が $\tau - f_B$ に比例するものがある。この時

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \frac{\tau - f_B}{\eta_B} & (\tau > f_B) \\ 0 & (\tau < f_B) \end{cases} \quad (2.2.6)$$

を **Bingham の式** と言い、これに従う物質を **Bingham 物体**、その流動を **Bingham 流動** と言う。式 (2.2.6) は図 2.6 のように閾値を持つ直線で表される。 f_B を **Bingham 降伏値** と言い、 η_B を**塑性粘度 (plastic viscosity)** と呼ぶ。また Bingham 物体のようにある値 (降伏値) 以上の応力に対して示す流動を、一般に**塑性流動 (plastic flow)** と言う。

2.2.3 Herschel-Bulkley の式

合成樹脂やゴム等、ずり応力 τ がある値 f_H を越えないうちは流動が起こらず、 f_H を越えると $(\tau - f_H)^n$ に従ってずり速度 $\dot{\gamma}$ が増大する場合、すなわち

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \frac{(\tau - f_H)^n}{k} & (\tau > f_H) \\ 0 & (\tau < f_H) \end{cases} \quad (2.2.7)$$

を **Herschel-Bulkley の式** と言い、これに従う物体の流動を**擬塑性流動**と呼ぶ。(因みに、Bingham 物体の場合は**純粋塑性流動**と言う。) 式 (2.2.7) は図 2.7 のように閾値を持つ曲線になる。この式は $n = 1$ の場合に Bingham の式

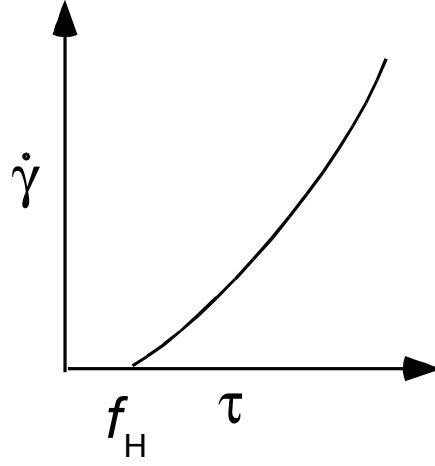


図 2.7: Herschel-Bulkley の式に従う場合の流動曲線

に一致し、 $f_H = 0$ の場合にべき法則に、 $n = 1, f_H = 0$ の場合にニュートンの粘性法則に一致する。

2.2.4 Casson の式

k_0, k_1 を正の整数として、次の形で得られているのが **Casson の式**である。

$$\sqrt{\tau} = k_0 + k_1 \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (2.2.8)$$

k_0, k_1 の代わりに

$$f_C = k_0^2, \eta_C = k_1^2 \quad (2.2.9)$$

を用いると、式 (2.2.8) は

$$\sqrt{\dot{\gamma}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{f_C}}{\sqrt{\eta_C}} \quad (2.2.10)$$

と書ける。図 2.8 のように $\sqrt{\dot{\gamma}}$ を $\sqrt{\tau}$ に対してプロットすると、式 (2.2.10) に従う系は $\sqrt{\tau}$ 軸と $\sqrt{f_C}$ で交わる直線となる。ここで f_C は応力の次元を、 η_C は粘度の次元を持っているので、それぞれ **Casson 降伏値**、**Casson 粘度** と呼ぶ。

Casson の式 (2.2.8) は、いろいろな顔料を分散させたワニスや溶けたチョコレート、人の血液などがこの式に良く従うことが分かっている。また Casson は次のようなモデルに基づけば、式 (2.2.8) に従うことを理論的に示した。1)

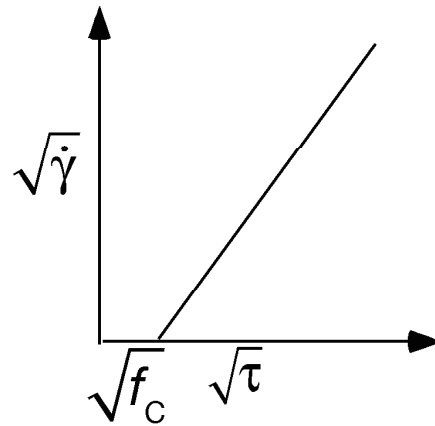


図 2.8: Casson の式に従う場合の流動曲線

粒子はニュートン液体中に懸濁していて、互いに引力を及ぼしている。2) これらの粒子は、ずり応力が小さいときは堅い棒状の凝集体を形成し、かつその棒の長さはずり応力の平方根に比例して減少する。

2.3 レオメーター

弾性体の変形を扱う学問を「弾性力学」、流体の流動を扱う学問を「流体力学」と言うが、弾性体でも流体でも無い物質（粘弾性体）の外力による変形と流動を対象とした学問をレオロジーと呼ぶ。レオロジーにおいては歪みと応力との関係（物質方程式）を理論的・実験的に求めることが重要であり、これらは物質の多様性や個性、そして静的・動的な内部構造を反映する。

粘弾性体のレオロジーを調べ、物質方程式を決めるための実験装置をレオメーターと呼ぶ。ここでは代表的なレオメーターである回転円筒粘度計を取り上げ、その原理といくつかの流体に適用した場合の例を示す。

2.3.1 回転円筒粘度計

回転円筒粘度計は、図 2.9 のように共通した中心を持つ二重円筒の間に試料となる流体を入れて測定する。片方の円筒を回転させたときの角速度 Ω と加えたトルク M との関係を実験的に求め、流体の流動曲線を求める。この場合、次の条件を満たしているものとする。

1. 流体は非圧縮性である。
2. 流体は層流として流れている。また定常流になっている。

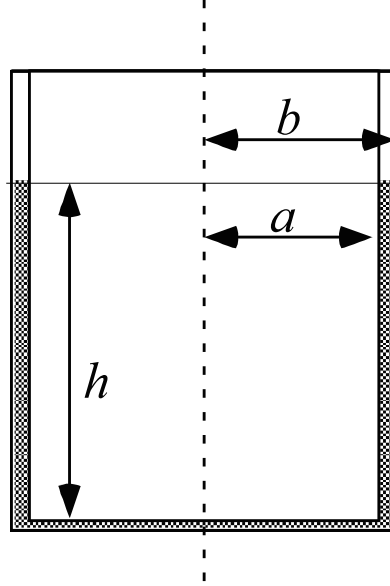


図 2.9: 回転円筒粘度計

3. 流体の運動は、回転軸に垂直な面内で等しい。また流体はその面内で回転運動をする。
4. 流体と円筒の壁面との間にスリップはない。

条件 2 は乱流にはなっていない、ということの意味し、条件 3 は遠心力を無視するということである。どちらも角速度 Ω が小さければ満たされる。

ここで 2 つの円筒の間に挟まれた流体の内部に、半径 r と $r + \Delta r$ の 2 つの円筒面の間の「円筒殻」を考える。円筒の間の流体が入っている部分の高さを h とし、半径 r の円筒面に働く接線応力を τ とすると、この円筒殻が内面から受けるトルクは $2\pi hr^2\tau$ 、また外面が逆向きに受けるトルクは

$$2\pi r^2\tau + \frac{d}{dr}(2\pi hr^2\tau)dr \quad (2.3.1)$$

なので、円筒殻に加わるトルクは

$$\frac{d}{dr}(2\pi hr^2\tau)dr \quad (2.3.2)$$

となる。ゆえに半径 r の部分の液体に働くトルク M は

$$M = 2\pi hr^2\tau \quad (2.3.3)$$

である。また、内円筒の半径を a 、外円筒の半径を b とし、それぞれの面における接線応力をそれぞれ τ_a 、 τ_b で表せば、

$$M = 2\pi h a^2 \tau_a = 2\pi h b^2 \tau_b \quad (2.3.4)$$

と書ける。

ここで内円筒が角速度 Ω で回転し、外円筒が静止しているとする。回転軸から距離 r にある流体の微小部分の角速度を $\omega(r)$ とすると速度は $u = r\omega$ なので、速度勾配は

$$\frac{du}{dr} = r \frac{d\omega}{dr} + \omega \quad (2.3.5)$$

流体が剛体のように回転している場合は ω は r に無関係で

$$\frac{du}{dr} = \omega \quad (2.3.6)$$

なので、流体の各部分がずり流動することにより生じるずり速度は

$$\frac{du}{dr} - \omega = r \frac{d\omega}{dr} \quad (2.3.7)$$

である。内円筒が回転し外円筒が静止していることから、 ω は r の増大により減少し $d\omega/dr < 0$ である。ゆえにずり速度 $\dot{\gamma}$ と角速度の関係は

$$\dot{\gamma} = -r \frac{d\omega}{dr} \quad (2.3.8)$$

で与えられる。

この式に流体の流動曲線の式 (2.2.1) を代入すると

$$-r \frac{d\omega}{dr} = f(\tau) \quad (2.3.9)$$

式 (2.3.3) を用いて変数を r から τ に変えると、

$$-r \frac{d\omega}{dr} = \frac{M}{\pi h r^2} \frac{d\omega}{d\tau} = 2\tau \frac{d\omega}{d\tau} \quad (2.3.10)$$

よって次の式が得られる。

$$2\tau \frac{d\omega}{d\tau} = f(\tau) \quad (2.3.11)$$

積分すると

$$\omega = \frac{1}{2} \int \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \text{const} \quad (2.3.12)$$

円筒面上でスリップしないという条件より

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \text{const} \quad (2.3.13)$$

$$0 = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_b} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau + \text{const} \quad (2.3.14)$$

以上より、内円筒の角速度 Ω と流動曲線 $f(\tau)$ との関係は次の式で与えられる。

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau \quad (2.3.15)$$

この式は、内円筒を固定して外円筒を回転させたときにも成り立つことを示すことができる。また式 (2.3.3) より一般にずり速度は

$$\dot{\gamma} = f\left(\frac{M}{2\pi hr^2}\right) \quad (2.3.16)$$

で r の関数だが、内円筒、外円筒の間隔が十分小さく

$$\frac{b-a}{a} \ll 1 \quad (2.3.17)$$

が成り立つならば、 $\dot{\gamma}$ は r によらず一定である、と見なしてよい。

2.3.2 典型的な例

ニュートン流体の場合

ニュートン流体の場合は $f(\tau) = \tau/\eta$ なので、

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{1}{\eta} d\tau = \frac{1}{2\eta} (\tau_a - \tau_b) = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{M}{2\pi ha^2} - \frac{M}{2\pi hb^2} \right) \quad (2.3.18)$$

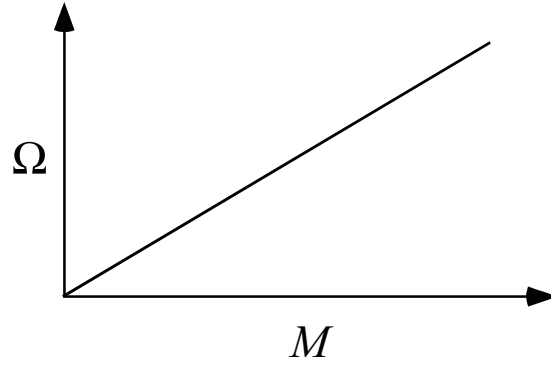
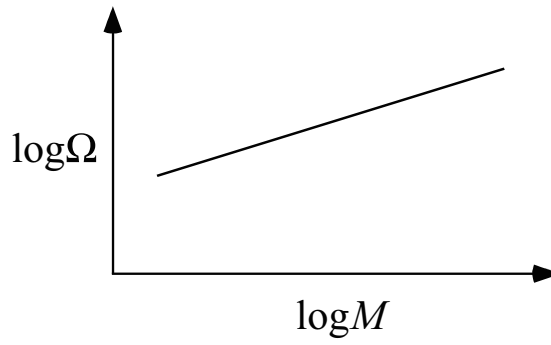
となる。あるいは

$$\Omega = \frac{M}{4\pi h\eta} \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) \quad (2.3.19)$$

これは **Margules の式** として知られるものである。これによると Ω は M に比例し、 Ω と M の関係は、図 2.10 のような原点を通る直線になる。そしてその直線の傾きから粘性係数 η を得ることができる。

べき法則に従う流体の場合

べき法則に従う流体の場合は式 (2.2.5) を用いると

図 2.10: ニュートン流体における角速度 Ω とトルク M の関係図 2.11: べき法則に従う場合の角速度 Ω とトルク M の関係

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{1}{k} \tau^{n-1} d\tau = \frac{1}{2kn} (\tau_a^n - \tau_b^n) = \frac{1}{2kn} \left[\left(\frac{M}{2\pi h a^2} \right)^n - \left(\frac{M}{2\pi h b^2} \right)^n \right] \quad (2.3.20)$$

よって両辺の対数を取ると、

$$\log \Omega = n \log M + \log \left[\frac{1}{2n(2\pi h)^n} \left(\frac{1}{a^{2n}} - \frac{1}{b^{2n}} \right) \frac{1}{k} \right] \quad (2.3.21)$$

すなわち、 $\log \Omega$ と $\log M$ のグラフは図 2.11 のような直線になる。

Bingham 流体の場合

Bingham 流体の流動曲線は式 (2.2.6) に従う。 Ω と M の関係を求める場合は、Bingham 降伏値 f_B の値により 3 つに分類して考える。

1. $\tau_a < f_B$

この場合は流体の至るところでずり応力が f_B 以下なので、流体は流れることができない。すなわち $\Omega = 0$ である。

2. $\tau_b < f_B < \tau_a$

この場合には $f_B < \tau < \tau_a$ の範囲で流動が起こる。 $f_B < \tau$ は式 (2.3.3) より

$$f_B < \frac{M}{2\pi h r^2} \quad (2.3.22)$$

と同等である。ここで臨界半径 r_c を

$$r_c = \left(\frac{M}{2\pi h f_B} \right)^{1/2} \quad (2.3.23)$$

で定義すると、流体は $r < r_c$ の範囲でのみ流動し、 $r > r_c$ の範囲では $\tau < f_B$ となり流れない。

ここで (2.3.15) を流動している部分について書くと

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{f_B}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau \quad (2.3.24)$$

ここに $f(\tau) = (\tau - f_B)/\eta_B$ を代入すると、 $\tau_b < f_B < \tau_a$ に関して次の式が得られる。

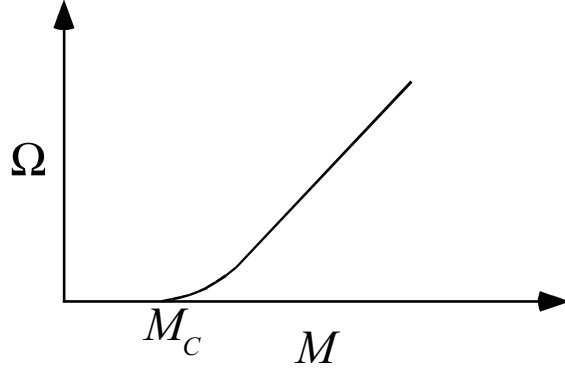
$$\Omega = \frac{1}{2\eta_B} \int_{f_B}^{\tau_a} \frac{\tau - f_B}{\tau} d\tau = \frac{1}{2\eta_B} \left[\tau_a - f_B - f_B \log \frac{\tau_a}{f_B} \right] \quad (2.3.25)$$

Bingham 降伏値 f_B におけるトルクを M_c とする。すなわち

$$f_B = \frac{M_c}{2\pi h a^2} \quad (2.3.26)$$

また $\tau_a = \frac{M}{2\pi h a^2}$ なので、これらを代入することにより次の Ω と M の関係式が得られる。

$$\Omega = \frac{1}{4\pi h a^2 \eta_B} \left[M - M_c - M_c \log \frac{M}{M_c} \right] \quad (2.3.27)$$

図 2.12: Bingham 流体の場合の角速度 Ω とトルク M の関係3. $f_B < \tau_b$

この場合は流体は至る所で流れている。式 (2.3.15) より

$$\Omega = \frac{1}{2\eta_B} \int_{\tau_b}^{\tau_a} \frac{\tau - f_B}{\tau} d\tau \quad (2.3.28)$$

ここで (2.3.4) を用いると $a^2\tau_a = b^2\tau_b$ なので、

$$\Omega = \frac{1}{2\eta_B} \left[\left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right) \tau_a - 2f_B \log \frac{b}{a} \right] \quad (2.3.29)$$

τ_a 、 f_B をそれぞれ M 、 M_c で表せば、 Ω と M の関係が次のように求まる。

$$\Omega = \frac{1}{4\pi h a^2 \eta_B} \left[\left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right) M - 2M_c \log \frac{b}{a} \right] \quad (2.3.30)$$

以上をまとめると、Bingham 流体の場合の Ω と M の曲線は、図 2.12 のように $M = M_c$ で横軸に接し、 $M > (b/a)^2 M_c$ で直線になる。また直線部の傾きから η_B が求まる。

第3章 液体とガラス

長距離秩序を持たず短距離秩序のみにより特徴づけられる液体は、固体でも気体でもない相であるという意味でも、あるいは分子論的にも連続体的にも扱えるという意味でも、「ソフトマター」と共通の特徴を持つ。この章ではこの点に着目して、液体の理論的な取扱いと実験的に特徴づける方法について説明する。また液体とガラスの類似点と相違点について解説し、ガラスを取り扱う基本的なモデルを紹介する。

3.1 固体のヤング率

液体について考える前に、固体の物理的応答について考察しよう。簡単のために図 3.1 のような正方格子を考え、格子定数を a 、原子間に働く力のバネ定数を k とする。力 F により原子間距離が r になったとすると、

$$F = k(r - a) \quad (3.1.1)$$

ここでバネ 1 本あたりの面積は a^2 なので、張力 (tensile stress) T は

$$T = \frac{k(r - a)}{a^2} \quad (3.1.2)$$

一方、引っ張り歪み (tensile strain) s は

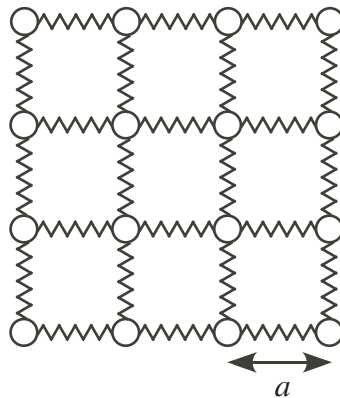


図 3.1: 固体のモデル

$$s = \frac{r - a}{a} \quad (3.1.3)$$

なので、ヤング率 (Young's modulus) は

$$E = \frac{T}{s} = \frac{k}{a} \quad (3.1.4)$$

である。ここでバネ定数を定義するため、原子間ポテンシャルを $U(r)$ として安定点 $r = a$ の周りで展開する。

$$U(r) = U(a) + \frac{1}{2} (r - a)^2 \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=a} + \cdots \quad (3.1.5)$$

$$= \frac{1}{2} k (r - a)^2 + \text{const.} \quad (3.1.6)$$

$$(3.1.7)$$

よってバネ定数は

$$k = \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=a} \quad (3.1.8)$$

となる。一般化を考えて、原子間ポテンシャルを次の形に仮定する。

$$U(r) = \varepsilon f\left(\frac{r}{a}\right) \quad (3.1.9)$$

極小点は $r = a$ にあり、 ε をボンドエネルギーとして $U(a) = -\varepsilon$ とする。ここで $f(x)$ は無次元で $f(1) = -1$ 。よって

$$k = \left. \frac{d^2 U}{dr^2} \right|_{r=a} = \frac{\varepsilon}{a^2} f''(1) \quad (3.1.10)$$

$f''(1)$ はポテンシャルの形で決まる定数なのでこれを C と置くと、ヤング率は

$$E = C \frac{\varepsilon}{a^3} \quad (3.1.11)$$

となる。すなわち固体の弾性係数は、隣接する原子間のボンドのエネルギーとそのボンドの密度の積に比例する。つまり、ボンドが強い密度が高い場合に堅くなり、ボンドが弱い密度が低い場合に柔らかくなる。

3.2 構造の緩和

力を加えられて変形した物体がエネルギーの高い状態（準安定状態）にあったとすると、各原子は安定状態に緩和しようとするであろう。固体の場合、弾性変形の範囲内では各原子は元から居た場所から逃げることができない。そして弾性変形の範囲を超える力を加えれば、元の形には戻れない変形（塑性

変形) を起こしてしまう。言い換えれば固体は全原子の並べ替えなしには緩和することができない。

それに対して液体は外力に合わせて変形することができ、全原子の並べ替えをする必要はない。この状況をミクロに見ると、外力下において各原子はある準安定状態にいて、そこから安定な状態に抜け出ようとしている、と考える。例えば図 3.2(b) において、グレーの原子は周囲の原子に囲まれた「籠」の中にいるが、すき間の広い場所に抜け出せば系全体のエネルギーを下げるることができる。この時「籠」の中と外との間にあるエネルギー障壁の高さを ε 、原子の「籠」の中の振動の周波数を ν とし、原子がボルツマン統計に従うと考えると、原子が熱揺らぎによりこの「籠」を抜け出す特徴的な時間（緩和時間 (relaxation time)） t_0 は次のように書ける。

$$t_0^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (3.2.1)$$

ここで最隣接原子間に働く力は固体と同程度（例えばブリルアンゾーン境界近くのフォノン程度）だと仮定すると $\nu \sim 10^{12} \text{ Hz}$ となるであろう。また ε の上限は蒸発時の 1 分子あたりの潜熱 ε' で、実験的には $\varepsilon \sim 0.4\varepsilon'$ が知られているので、これらを用いると単純液体の場合は室温付近で $t_0 = 10^{-12} \sim 10^{-10}$ 秒となる。すなわち t_0 は測定時間よりも十分に短いため、外力に対して緩和する応答、すなわち粘性挙動が見られることになる。

ところで緩和時間 t_0 において物質が固体的な性質から液体的な性質に変化する、と見なせるので、粘弾性体が弾性的挙動から粘性的挙動に移り変わるときの特徴的時間と同様のものと考えることができる。そこで式 (2.2.2) で与えられた瞬間ずり弾性率 G_0 を用いると式 (3.2.1) は

$$\eta = \frac{G_0}{\nu} \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (3.2.2)$$

と書ける。この関係をアレニウス則 (Arrhenius behavior) と呼び、多くの液体で成り立つことが知られている。

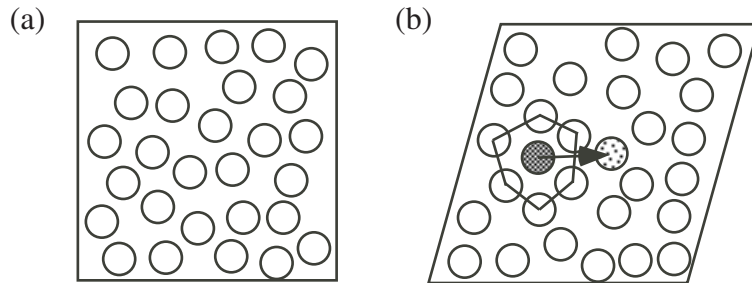


図 3.2: (a) 液体の模式図。(b) グレーの原子が周囲の原子が作る「籠」を抜け出して構造緩和する様子

3.3 ガラス転移

アレニウス則によれば、緩和時間は低温になるに従って急激に増大して、最後には実験室の時間スケールよりも長くなる。液体を結晶化させることなく冷却して粘度が固体と同じ程度の大きさに達した非晶質状態、あるいは無定型状態を**ガラス状態 (glassy state)**と呼ぶが、しかし「ガラス」とは無限大の弾性と有限の粘性を持つ状態であり、単なる過冷却液体と区別する必要がある。過冷却液体とガラス状態の間には比体積や膨張係数、比熱等の温度変化が急激に変化する**ガラス転移**が見られる。

このガラス転移を示す物質には窓ガラス等に使われる**酸化物ガラス**以外にもイオン伝導性を持つ**カルコゲナイドガラス**や**高分子ガラス**、**金属ガラス**等様々なものが知られていて、実際の生活の中でも広く用いられている。またガラス転移に伴う様々な現象も知られているが、応用の幅広さに比べてその物理学的な理解の及んでいる範囲は非常に狭い、と言わざるを得ない。ここではまずガラス転移の特徴について説明した後、標準的なガラス理論を紹介し、ガラスの構造を特徴づける実験法について説明する。

3.3.1 ガラス転移の特徴

原子が安定点のまわりで熱振動しているときの特徴的な時間 t_{vib} と、原子が再配置するまでの特徴的な時間 t_{config} （前節での緩和時間 t_0 ）の温度依存性は同じだとは限らず、特に低温においては大きく違うと考えられる。これを模式的に書いたのが図 3.3 である。

ここで実験から t_{config} 、すなわち粘性係数 η がある温度 T_0 で発散することが知られていて、これを **Vogel-Fulcher 則**と呼ぶ。

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (3.3.1)$$

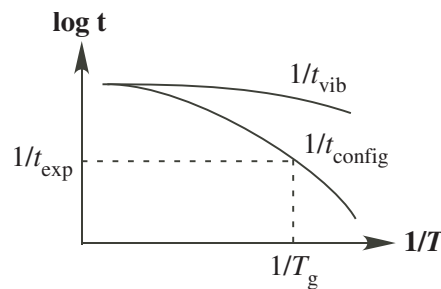


図 3.3: 原子が安定点のまわりで熱振動しているときの特徴的な時間 t_{vib} と原子が再配置するまでの特徴的な時間 t_{config} の温度依存性

T_0 は Vogel-Fulcher 温度である。ここに (2.2.2) より $\eta \sim G_0 t_{\text{config}}$ を代入すれば、

$$t_{\text{config}} = \frac{\eta_0}{G_0} \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (3.3.2)$$

典型的な実験時間を t_{exp} とすると、 $t_{\text{config}} > t_{\text{exp}}$ であれば実験中には構造緩和が起こらない。そこでこの時の温度 T_g を**ガラス転移温度 (glass transition temperature)**と呼ぶ。

前述したようにガラス状態は単に粘性の大きな (=緩和時間が長い) 液体ではなく、弾性的な性質 (ゼロでない弾性率) を持つ質的に違った状態である。実験的には、例えば体積の温度変化を測定した場合、結晶化により凝固点 T_m で体積 V のジャンプがある。これは結晶化が一次転移であることに対応している。一方液体が結晶化しないように冷却すると、図 3.4 のようにガラス転移温度 T_g で体積の温度依存性が変化する。すなわち体積の温度による 1 次微分である熱膨張係数に飛びが見られることから、この「転移」は二次転移的である。しかし注意しなければいけないのは、この T_g は実験条件により異なることである。前述したようにガラス転移は t_{config} が実験の特徴的時間 t_{exp} よりも長くなったときに起きるが、冷却速度を変化させれば t_{exp} も変化し、 T_g も変化する。相転移とは系全体が熱力学的により最も安定な状態に落ち着くことであって、ある状態変数の組み合わせを決めれば必ず一つの状態が定まるが、ガラス転移は原子が並進運動の自由度を失うだけであって系全体が最安定状態に落ち着いているとは言えない。すなわちガラス転移は、普通の意味での相転移ではない。このことからガラス転移を**動力学転移 (kinetic transition)**と呼ぶこともある。

ガラス転移温度における物理量の不連続は、例えば定圧比熱でも見られる。(図 3.5(a)) 熱力学の公式

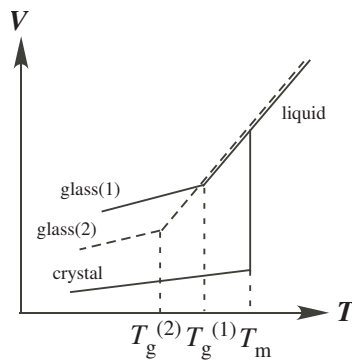


図 3.4: 液体を冷やして結晶あるいはガラスに転移したときの体積の温度変化。 T_m が結晶化温度で、 T_g がガラス転移温度

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

よりエントロピーを求めて温度変化をプロットすると、図 3.5(b) のようになる。つまりガラスは $T = 0$ でも有限なエントロピー (**残留エントロピー (residual entropy)**) を持ち、その値は履歴に依存する。すなわち、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、ガラスの状態においては実験の時間スケール内で全ての原子配置を取ることはできないことに対応している。すなわちガラスにおいては**エルゴード性が破れている (broken ergodicity)** と言える。ここで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 (excess configurational entropy)** と言い、図 3.5(b) の S_C にあたる。

仮に実験時間が十分にあるとすれば、ガラス転移温度 T_g を下げ続けることができるであろう。しかしながらエントロピーが結晶状態よりも小さくなることができる、とは考えられない。そこでガラスのエントロピーの温度変化のラインを外挿して結晶のエントロピー変化と一致する温度を **Kauzmann 温度 T_k** と呼ぶ。実験的には、 T_k は Vogel-Fulcher 温度 T_0 に近い値を取ることが知られている。

3.3.2 ガラスの理論

ここではガラスについて説明する理論として最も標準的な**自由体積理論 (free volume theory)** と**協調的再構成領域理論 (cooperatively rearranging region theory)** を紹介する。

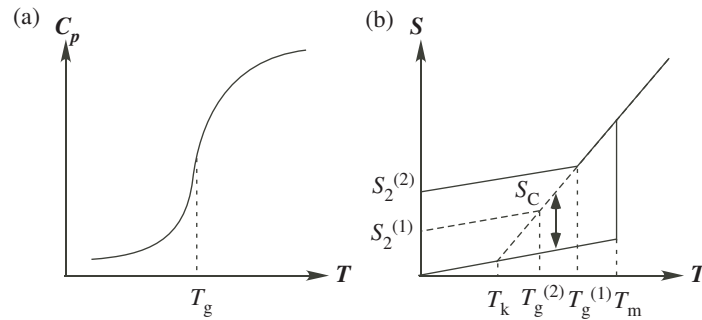


図 3.5: (a) ガラス転移温度 T_m 前後における定圧比熱の温度変化。(b) 液体から結晶あるいはガラスになったときのエントロピーの温度変化

自由体積理論

この理論では、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

$$\frac{v_f}{v} = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (3.3.3)$$

なる温度依存性を仮定する。ここで f_g はガラスの部分自由体積、 α_f は自由体積の熱膨張係数である。もし自由体積と粘性の間に

$$\eta = a \exp\left(\frac{bv}{v_f}\right) \quad (3.3.4)$$

という関係が成り立つなら、

$$\eta = a \exp\left\{\frac{b}{f_g + \alpha_f(T - T_g)}\right\} = a \exp\left\{\frac{b/\alpha_f}{T - (T_g - f_g/\alpha_f)}\right\} \quad (3.3.5)$$

となる。すなわち $T_0 = T_g - f_g/\alpha_f$ と置けば、Vogel-Fulcher 則 (3.3.1) が得られる。

自由体積の概念は広く受け入れられていて、これに基づいて液体の状態方程式を近似的に導くことができる。また、直鎖パラフィンの融液の粘性係数の測定から、式 (3.3.4) を実験的に求めた例もある。しかしながら、高分子で温度と圧力を同時に変化させて自由体積を一定に保っていてもガラス転移を起こす、等のこの理論に反する実験例もある。また式 (3.3.3) の物理的意味も明確でない、などの弱点もある。

協調的再構成領域理論

ガラスの物性を理解する上でより物理的な意味が明確なのは、協調性の概念である。例えば図 3.6 の (a) のように高温で原子の密度が小さい場合は、

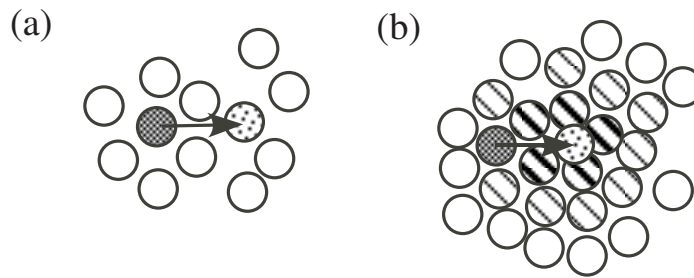


図 3.6: 高温では (a) のように 1 つの原子が動いても他の原子に及ぼす影響が小さいが、低温では (b) のように 1 つの原子が動くことにより多くの原子が影響を受ける。このように同時に原子が動く領域を「協調的再構成領域」とよぶ

1つの原子が位置を変えることによる影響は少なく、たかだか最隣接原子に及ぶ程度であろう。しかし (b) のように低温で密度が大きい場合には、1つの原子の移動により多くの原子が動かなければならないであろう。そこで Adam and Gibbs は 1965 年にこの同時に原子が動く領域を**協調的再構成領域 (cooperatively rearranging region=CRR)** と名付け、この領域のサイズが温度を下げるとともに増大し Vogel-Fulcher 温度 T_0 で発散する、と仮定した理論を構築した。

原子 1 個が動くとき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、

$$t_{\text{config}}^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{z^* \Delta\mu}{k_B T}\right) \quad (3.3.6)$$

これを Arrhenius 則 (3.2.2) と比較すると、エネルギー障壁 ε が温度 T に依存する部分が単純液体とは違っている、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、定数 C を用いて

$$t_{\text{config}}^{-1} \sim \nu \exp\left(-\frac{C}{TS_C}\right) \quad (3.3.7)$$

と書ける。そして S_C が $T - T_k$ に比例することから、Vogel-Fulcher 則が得られる。

3.3.3 ガラスの構造

ガラスの構造を X 線回折や中性子回折で調べると、一般に 1 本かそれ以上の幅の広いぼやけたリングからなっていることが分かる。幅が広いということは長距離秩序が無く短距離秩序のみであることを示し、リング状のパターンになると言うことから方向の秩序がない事が分かる。よってガラス（に限らず液体やアモルファス固体、無秩序固体等も含む）の構造を議論する場合には、その物質を構成する原子（分子）の周りに他の原子（分子）がどのように配置しているか、その距離依存性を明らかにすることが必要である。すなわち実験的に得られる散乱パターンから、動径分布関数を決定することが目的となる。ここでは X 線回折の結果から動径分布関数を求める方法について議論する。

ガラスの X 線回折

入射 X 線の波長を λ 、格子間隔を d 、散乱角を θ とすると、Bragg の法則 $2d \sin \theta = \lambda$ が成り立つが、ガラスの場合は結晶格子は組まないので d を原子間距離 r とする。X 線の散乱振幅 F は結晶の場合と同様に定義できて、

$$F = \int dV n(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] \quad (3.3.8)$$

$$= \int dV n(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.3.9)$$

ここで $n(\mathbf{r})$ は原子 1 個の電子密度分布、 \mathbf{k} 、 \mathbf{k}' はそれぞれ入射 X 線、散乱 X 線の波数ベクトルで、 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ は散乱ベクトルである。 m 番目の原子の形状因子を

$$f_m = \int dV n_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)] \quad (3.3.10)$$

で定義する (\mathbf{r}_m は原点から m 番目の原子の中心までのベクトル) と、散乱振幅は

$$F(\mathbf{q}) = \sum_m f_m \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) \quad (3.3.11)$$

と書ける。測定される散乱強度 I は $|F|^2$ で与えられるので、

$$I(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n)) \quad (3.3.12)$$

\mathbf{q} と $\mathbf{r} - \mathbf{r}_m$ のなす角度を α とすると、

$$I(q) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(-iqr_{mn} \cos \alpha) \quad (3.3.13)$$

となる。ここで $q = |\mathbf{q}|$ 、 $r_{mn} = |\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|$ と置いた。ガラスには方向の特異性は無いので位相因子を球面上で平均すると、

$$\langle \exp(iqr \cos \alpha) \rangle = \frac{2\pi}{4\pi} \int_{-1}^1 d(\cos \alpha) \exp(iqr_{mn} \cos \alpha) \quad (3.3.14)$$

$$= \frac{\sin qr_{mn}}{qr_{mn}} \quad (3.3.15)$$

よって

$$I(q) = \sum_m \sum_n (f_m f_n \sin qr_{mn}) / qr_{mn} \quad (3.3.16)$$

単原子の場合は $f = f_m = f_n$ と置けるので、原子数が N であれば

$$I(q) = N f^2 \left[1 + \sum' (\sin qr_{mn}) / qr_{mn} \right] \quad (3.3.17)$$

(和は $m \neq n$ について取る)

ある原子から距離 r だけ離れた点における原子の密度を $\rho(r)$ とすると

$$I(q) = N f^2 \left[1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} \right] \quad (3.3.18)$$

ここで R は試料全体のサイズである。平均の原子密度を ρ_0 とすると、

$$I(q) = N f^2 \left[1 + \int_0^R dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} + \frac{\rho_0}{q} \int_0^R dr 4\pi r \sin qr \right] \quad (3.3.19)$$

となる。

動径分布関数

式 (3.3.19) で $R \rightarrow \infty$ とすると右辺の第3項はデルタ関数になるのでこれを落として、

$$I(q) = N f^2 \left[1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} \right] \quad (3.3.20)$$

となる。ここで液体構造因子 $S(q)$ を

$$S(q) \equiv \frac{I(q)}{N f^2} = 1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin qr}{qr} \quad (3.3.21)$$

と定義する。動径分布関数を

$$\rho(r) \equiv g(r) \rho_0 \quad (3.3.22)$$

によって定義すると、 $\sin qr/qr$ が $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ の展開の対称項であることから、

$$S(q) = 1 + 4\pi \rho_0 \int_0^\infty dr [g(r) - 1] r^2 \frac{\sin qr}{qr} \quad (3.3.23)$$

$$= 1 + \rho_0 \int_0^\infty dr [g(r) - 1] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.3.24)$$

Fourier 逆変換を施すことにより、

$$g(r) - 1 = \frac{1}{8\pi^3 \rho_0} \int d\mathbf{q} [S(q) - 1] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.3.25)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int dq [S(q) - 1] q \sin qr \quad (3.3.26)$$

となる。すなわちこの式を用いることにより、実験的に得られた $S(q)$ から動径分布関数を計算することができる。

第4章 秩序変数と相転移

「相転移」とは凝縮系の性質を考える上で非常に重要な概念である。固体の物性を議論する場合、基礎になるのは結晶の構造と対称性である。一般に高温で対称性の高い構造を取り、温度を下げるに従って対称性を失い低対称相に転移する。例えば代表的な強誘電体として知られるチタン酸バリウムは $T = 1618\text{ }^{\circ}\text{C}$ で結晶化し、温度を下げるに従い立方晶、正方晶、斜方晶、菱面体晶と低対称相へ逐次相転移する。固体の相転移を理解しようとする場合は対称性を議論すれば済むことも多く、古い教科書では結晶点群の説明を延々と記述しているものも多い。

一方結晶構造を基礎としないソフトマターの場合でも、「対称性の破れ」は相転移を理解する上で重要なキーワードだが、しかしその「対称性」の概念は結晶点群よりも遥かに広範囲である。例えば気体を凝固点まで冷やすと液体の相が出現して気体と共存するが、この相転移は一様だった濃度分布が非一様になる、すなわち濃度分布の対称性が破れる現象として理解できる。また後の章で詳述するようにサーモトロピック液晶には方向の秩序や積層の秩序等様々なものがあり、温度を下げるに従って新たな秩序が出現して（つまり新たに対称性が破れて）相転移が起きる。

相転移を理解する上で最も重要なのは、この「対称性の破れ」を数式で表現するための変数（**秩序変数 (order parameter)**）をどう定義するか、にかかっていると言える。この章ではまず様々な相転移における秩序変数を例として挙げ、相転移の一般論を説明する。続いて相転移の例として液/液相分離を取り上げて、平均場近似に基づいた議論を展開する。更に相分離が進行する過程を例にとり、相転移の運動学を議論する。

4.1 秩序変数

一般に秩序変数は、無秩序相（高対称相）で 0、秩序相（低対称相）で有限の値を持つように取る。そして温度、圧力など外的な変数を変化させたときの秩序変数の変化から、相転移現象を理解する。図 4.1(a) のように秩序変数が転移点で不連続であれば 1 次相転移であり、図 4.1(b) のように連続的に変化するなら 2 次相転移である。

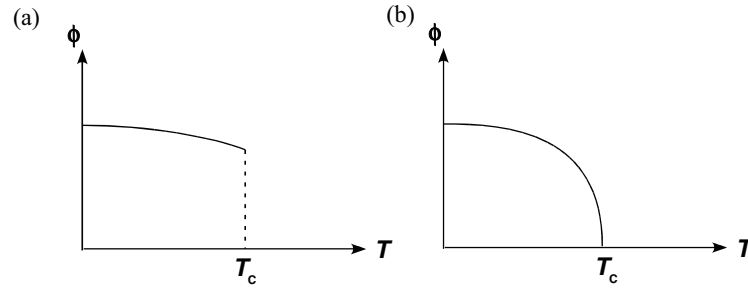


図 4.1: 秩序変数の温度変化。(a) 一次転移 (b) 二次転移

4.1.1 気体の凝結

気体の温度 T を下げることで液体となる場合の秩序変数は、気体と液体の密度をそれぞれ ρ_{gas} 、 ρ_{liq} とした場合に $\Delta\rho = \rho_{liq} - \rho_{gas}$ と取れば良い。温度を沸点 T_c まで下げた時に液体となって凝結し、液体と気体の共存状態となる。

4.1.2 常磁性/強磁性転移

低温では同一方向に整列していた原子の磁気モーメントは、温度を上げると熱エネルギーの影響で方向が揺らぎ始め、系全体の磁気モーメント（自発磁化）が少しずつ減少する。さらに温度を上げるとある温度以上では完全にバラバラになり、自発磁化は 0 となる。この現象はピエール・キュリーが発見したことから、磁性が消える温度をキュリー温度 T_C と呼ぶ。鉄のキュリー温度は 770°C 、ニッケルは 354°C である。秩序変数として取るのは系全体の磁化 M であり、各スピンの磁気モーメントを $\sigma_i = \pm 1$ 、スピンの個数を N とすると

$$M = \frac{1}{N} \sum_i^N \sigma_i \quad (4.1.1)$$

と書ける。

4.1.3 秩序/無秩序転移

塩化アンモニウムの場合、 NH_4Cl^+ イオンの正四面体の配置に 2 つの可能性があり、これが系全体で揃っている時に秩序相、バラバラな時に無秩序相となる。この時は NH_4Cl^+ イオンの向きをスピンのように取り扱い、ある方向を $+$ 、もう一方を $-$ として $+$ 方向を向いた正四面体の数を N_+ とすると、秩序変数は

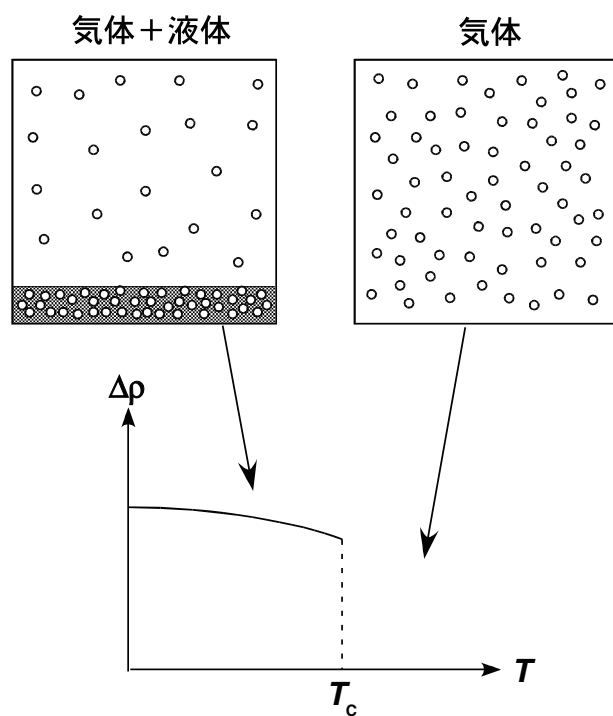


図 4.2: 気体の凝結と秩序変数

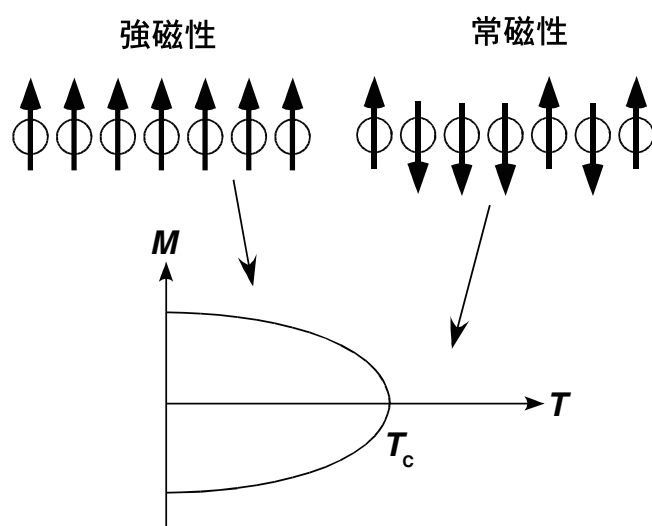


図 4.3: 磁性体の常磁性・強磁性転移における秩序変数の温度変化

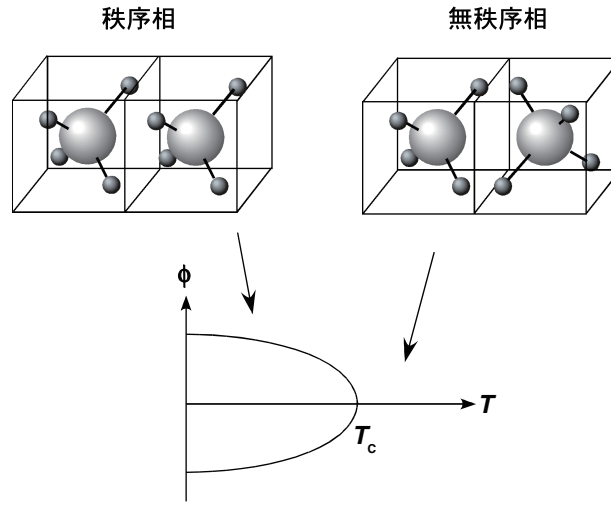


図 4.4: 秩序無秩序転移における秩序変数の温度変化

$$\phi = \frac{2N_+}{N} - 1 \quad (4.1.2)$$

と取れば良い。

以上に見られるように、一見全く違う相転移でも適当な秩序変数を取れば同じ枠組みにより理解できる。

4.2 液/液相分離

4.2.1 正則溶液モデル

統計力学の教科書によれば、常磁性/強磁性相転移における「Curie-Weiss モデル」と秩序/無秩序転移における「Bragg-Williams モデル」はいずれも平均場近似 (mean-field approximation) を用いている。従ってこれらのモデルでは系が保存系か非保存系か、すなわち秩序変数の総和が転移前後で保存されるか否かに応じて同様の結果を与える事が知られている。ここで取り上げる正則溶液モデル (regular solution model) は、2 成分混合溶液系の相分離を記述するための平均場近似モデルである。

A、B 二種類の分子からなる液体があり、図 4.5 のように高温で任意の比率で混合し、低温で相分離するものとする。ここで考察しなければならないのは、混合状態の自由エネルギー F_{A+B} と相分離状態の自由エネルギー $F_A + F_B$ の差で、これが温度とともにどのように変化するか、ということである。

混合の自由エネルギー (mixing free energy) F_{mix} を、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 $F_{A+B} - (F_A + F_B)$ により定

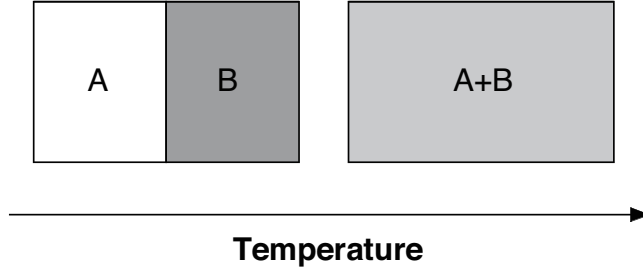


図 4.5: A, B2 種類の液体の混合

義する。ここで F_{mix} は混合のエントロピー (mixing entropy) S_{mix} と混合のエネルギー (mixing energy) U_{mix} を用いて

$$F_{mix} = U_{mix} - TS_{mix} \quad (4.2.1)$$

と書ける。ここで、 S_{mix} と U_{mix} の振る舞いを考察しよう。

4.2.2 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（この仮定により、排除体積効果が考慮されていることになる）、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、

$$\phi_A + \phi_B = 1 \quad (4.2.2)$$

$$\phi_A = \frac{V_A}{V}, \quad \phi_B = \frac{V_B}{V} \quad (4.2.3)$$

が成り立つ。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、統計力学的エントロピーは

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (4.2.4)$$

と書ける。ここで p_i は状態確率である。状態は A、B の 2 つでそれぞれの専有確率は ϕ_A 、 ϕ_B なので、混合のエントロピーは

$$S_{mix} = -k_B(\phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B) \quad (4.2.5)$$

となる。ここで隣り合う格子点は独立であるとするなら、それは平均場近似を仮定したことになる。またもし 1 成分しかない場合（すなわち $\phi_A = 1$ または $\phi_B = 1$ ）は、当然 $S_{mix} = 0$ となる。

4.2.3 混合のエネルギー

系全体でのエネルギーを、最隣接格子のみで相互作用が働くものとして考えよう。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それぞれ $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}$ 、A 分子と B 分子の相互作用エネルギーを ε_{AB} と書く。

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。すると格子点 1 つあたりの相互作用エネルギーは次のように書ける。

$$\frac{z}{2} (\phi_A^2 \varepsilon_{AA} + \phi_B^2 \varepsilon_{BB} + 2\phi_A \phi_B \varepsilon_{AB}) \quad (4.2.6)$$

ここで二重にカウントすることを防ぐため全体を $1/2$ にしている。混合していない状態（相分離状態）のエネルギーは $\frac{z}{2} (\phi_A \varepsilon_{AA} + \phi_B \varepsilon_{BB})$ であるから、混合のエネルギーは (4.2.6) との差を取って

$$U_{mix} = \frac{z}{2} [(\phi_A^2 - \phi_A) \varepsilon_{AA} + (\phi_B^2 - \phi_B) \varepsilon_{BB} + 2\phi_A \phi_B \varepsilon_{AB}] \quad (4.2.7)$$

$$= \frac{z}{2} [-\phi_A \phi_B \varepsilon_{AA} - \phi_A \phi_B \varepsilon_{BB} + 2\phi_A \phi_B \varepsilon_{AB}] \quad (4.2.8)$$

$$= \frac{z}{2} \phi_A \phi_B (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \quad (4.2.9)$$

ここで無次元パラメータ χ を次のように定義する。

$$\chi = \frac{z}{2k_B T} (2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \quad (4.2.10)$$

このパラメータは 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、すなわち成分間の相互作用を表し、一般に χ パラメータと呼ぶ。これを用いると混合エネルギーは次のように書ける。

$$U_{mix} = \chi \phi_A \phi_B k_B T \quad (4.2.11)$$

ゆえに混合の自由エネルギーは次のようになる。

$$\frac{F_{mix}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (4.2.12)$$

$\phi = \phi_A (= 1 - \phi_B)$ を秩序変数と考えると、混合溶液の自由エネルギーを次のように書くことができる。

$$\frac{F}{k_B T} = \phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) + \chi \phi (1 - \phi) \quad (4.2.13)$$

図 4.6 は、この時の自由エネルギーの模式図である。 χ が 2.0 より大きい時に自由エネルギーは極小を 2 つ持つ。つまり系はこの極小値の組成に相分離する。一方 χ が 2.0 より小さい時には極小は $\phi = 0.5$ だけになる。すなわち、系は一様に混合した状態（1 相状態）になる。

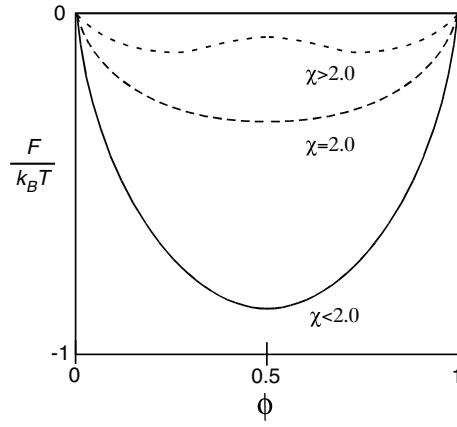


図 4.6: 混合溶液の自由エネルギー

4.2.4 混合の安定性

分子 A の体積分率が ϕ_0 で体積が V_0 の A と B の混合物を考える。これが V_1 と V_2 に相分離し、それぞれの中に A 分子が ϕ_1 、 ϕ_2 ずつ入っていたとする。このとき A 分子の量が保存されることから

$$\phi_0 V_0 = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2 \quad (4.2.14)$$

$$\phi_0 = \frac{V_1}{V_0} \phi_1 + \frac{V_2}{V_0} \phi_2 \quad (4.2.15)$$

ここで $\alpha_1 = \frac{V_1}{V_0}$ 、 $\alpha_2 = \frac{V_2}{V_0}$ によって定義すると $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ なので、

$$\phi_0 = \alpha_1 \phi_1 + (1 - \alpha_1) \phi_2 = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \alpha_1$$

$$\therefore \alpha_1 = \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2}$$

$$\phi_0 = (1 - \alpha_2) \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 = \phi_1 + (\phi_2 - \phi_1) \alpha_2$$

$$\therefore \alpha_2 = \frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1}$$

となる。2 相分離した系の全自由エネルギーは

$$F_{sep} = \alpha_1 F_{mix}(\phi_1) + \alpha_2 F_{mix}(\phi_2) \quad (4.2.16)$$

$$= \frac{\phi_0 - \phi_2}{\phi_1 - \phi_2} F_{mix}(\phi_1) + \frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} F_{mix}(\phi_2) \quad (4.2.17)$$

と書ける。従って例えば自由エネルギー曲線が図 4.7(a) のようになっている時、混合比 ϕ_0 の溶液が ϕ_1 と ϕ_2 に分離したとすると、 $F_{sep} > F_0$ となる。これは ϕ_1 と ϕ_2 がどのような値を取った時でも同じなので、この場合は一相状

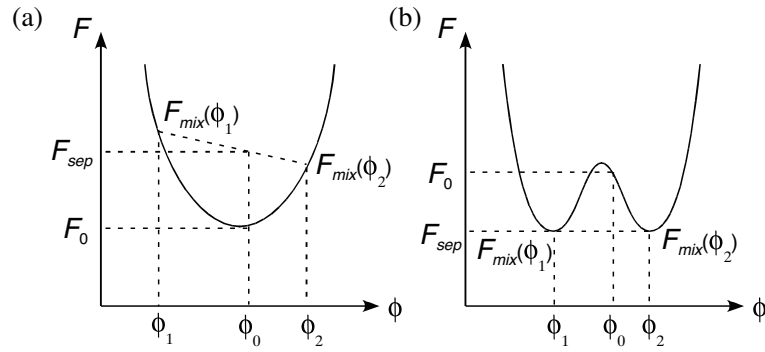


図 4.7: (a) 混合状態が安定な場合の自由エネルギー。(b) 相分離状態が安定な場合の自由エネルギー

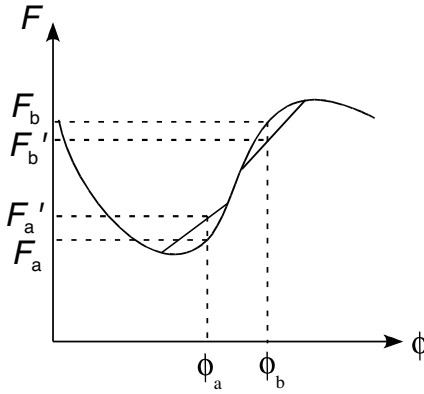
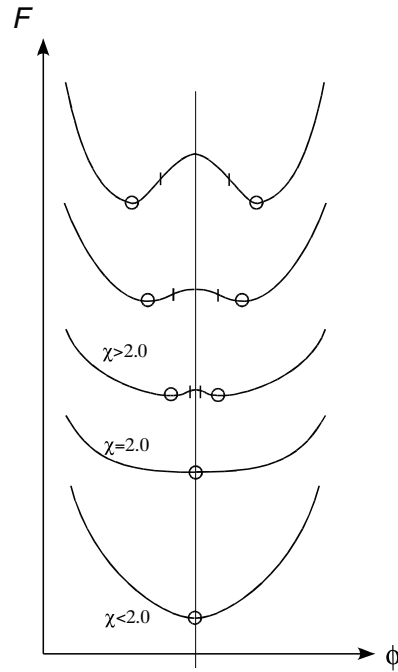


図 4.8: ϕ_a が準安定状態で、 ϕ_b が不安定状態

態が安定である。これに対して図 4.7(b) のような場合は $F_{sep} < F_0$ となるので、相分離した状態が安定になる。一般に自由エネルギーの下に凸の部分に共通接線を引いた時の接点の組成に分離することが知られている。

4.2.5 不安定と準安定

例えば図 4.8 のような自由エネルギー曲線があったとき、近くの組成に相分離したとしよう。例えば ϕ_a の組成の場合は、相分離後の自由エネルギー F'_a は相分離前の自由エネルギー F_a より大きくなる。よって熱揺らぎによって濃度変化が起きたとしても自発的に元の組成に戻る。すなわち系は局所的に安定（準安定 (metastable)）であると言える。一方、 ϕ_b の組成では小さな組成変化によって自由エネルギーは F_b から F'_b に下がる。従ってこの場合は系は不安定 (unstable) である。

図 4.9: 自由エネルギーの χ による変化

以上をまとめると、

1. $\frac{d^2 F}{d\phi^2} > 0$: 準安定
2. $\frac{d^2 F}{d\phi^2} < 0$: 不安定

となる。 $\frac{d^2 F}{d\phi^2} = 0$ では局所的な安定性が変化することから、この点を**スピノーダル点 (spinodal point)**と言う。また、系が安定な $\frac{d^2 F}{d\phi^2} > 0$ からある範囲で相分離する $\frac{d^2 F}{d\phi^2} < 0$ に切り替わる時、この点を**臨界点 (critical point)**と言う。臨界点では自由エネルギーの3次微分 $\frac{d^3 F}{d\phi^3}$ がゼロであり、スピノーダル線とバイノーダル線が一致する。

4.2.6 相図

式 (4.2.13) は χ パラメータの変化により安定点の位置が変化する。図 4.9 で丸で示した位置が安定な組成で、 $\chi > 2$ の場合は極小点が2ヶ所になりその組成に相分離する。またこの図で変曲点の位置、すなわちスピノーダル点を縦の短い棒で表している。 $\chi = 2$ の場合に2つの極小点と2つの変曲点が1ヶ所に重なる。すなわち $\frac{dF}{d\phi} = 0$ 及び $\frac{d^2 F}{d\phi^2} = 0$ となり $\phi = 0.5$ が臨界点とな

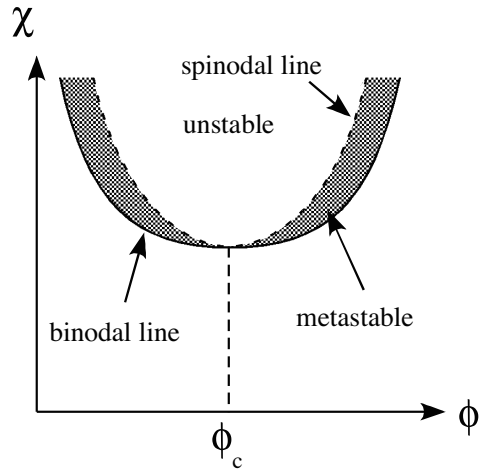


図 4.10: バイノーダル線とスピノーダル線

る。更に $\chi < 2$ では $\phi = 0.5$ のみが安定点で系は一様に混合し、スピノーダル点は存在しない。

図 4.10 は、 χ の変化に応じて安定点とスピノーダル点がどのように変化するかをプロットしたものである。安定点を繋いだ線を**バイノーダル線 (binodal line)**と呼び、スピノーダル点を繋いだ線を**スピノーダル線 (spinodal line)**と呼ぶ。バイノーダル線は相分離曲線、あるいは共存曲線とも言う。

χ に温度依存性を与える場合、 ε_{AA} 、 ε_{BB} 、 ε_{AB} が温度 T に依存しない、と考えるのが最も簡単である。従って式 (4.2.10) より $\chi \propto \frac{1}{T}$ となることから、図 4.11 のような相図が得られる。この相図は、例えば秩序変数を密度と取れば気体の凝結と同等である。

4.3 相分離の運動学

相分離の進行の過程は、系が不安定領域にあるか、あるいは準安定領域にあるかによって違ってくる。不安定領域にある場合の相分離の進行を**スピノーダル分解 (spinodal decomposition)**と言い、濃度揺らぎが熱により enhance されて相分離は連続的な濃度変化として進行する。一方準安定領域にある場合は、濃度は場所によって不連続になる。この場合一様な時の濃度から離れた濃度の領域が出現し、その大きさが増大する過程（**核生成成長過程 (nucleation and growth)**）として相分離が進行する。

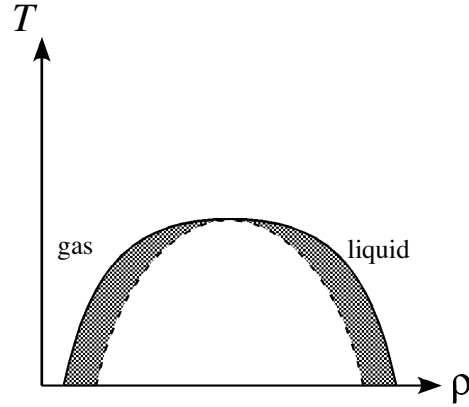


図 4.11: 気体・液体相分離の相図

4.3.1 スピノーダル分解

スピノーダル分解ではあらゆる濃度揺らぎが enhance されて低濃度から高濃度からの流れが生じるが、これは普通の拡散、すなわち高濃度から低濃度に向けて生じる流れとは逆である。「拡散」と言う現象は通常は勾配を下るよう進行するのに対してスピノーダル分解の場合は逆なので、スピノーダル分解による拡散を**逆拡散 (uphill diffusion)**と呼ぶ。

この現象は、化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \phi} \right)_{T,V}$$

を考えることにより理解できる。スピノーダル分解が起きる不安定領域では

$$\frac{d^2 F}{d\phi^2} = \frac{d\mu}{d\phi} < 0$$

であり、濃度勾配と化学ポテンシャルの勾配は逆符号になっている。系が安定状態になるためには自由エネルギー F が最小になる必要があるので、化学ポテンシャルが小さくなる方向に移行する。すなわち濃度勾配を登るように変化が進行するのが当然である。

相分離が進行している途中では、場所によって濃度が違っている。すなわち濃度 ϕ は位置 x の関数である。また濃度の高いところ、低いところがそれぞれ一様で界面がはっきりしているとは限らないので、自由エネルギーを議論する場合は ϕ の勾配 $\frac{d\phi}{dx}$ も考慮する必要がある。ここで勾配を 1 次の形で含むのは物理的におかしいので、最も簡単なのは $\left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)^2$ の形で含む場合である。よって系全体の自由エネルギーは、 κ を定数として次の形で書ける。

$$F = A \int \left[f_0(\phi(x)) + \kappa \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (4.3.1)$$

Fick の第一法則を用いると、濃度勾配 $\frac{d\phi}{dx}$ と物質の流れ J は拡散係数 D を用いて次のように関係づけられる。

$$J = -D \frac{d\phi(x)}{dx} \quad (4.3.2)$$

局所的な保存則により次の連続方程式が成り立つ。

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (4.3.3)$$

この式と (4.3.2) により、次の拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \quad (4.3.4)$$

この式は拡散が濃度勾配によって生じる、と言う意味なので、相分離が化学ポテンシャル勾配に沿って進行するということから J が分子 A、分子 B の化学ポテンシャル勾配に比例する、と考える。すなわち

$$J_A = -M \frac{d}{dx} (\mu_A - \mu_B) \quad (4.3.5)$$

ここで M を **Onsager 係数**、 $\mu_A - \mu_B$ を**交換化学ポテンシャル**と呼ぶ。交換化学ポテンシャルは、A 分子が動いて B 分子と入れ替わったとした時の自由エネルギー変化を表す。

4.3.2 Cahn-Hilliard 方程式

前述したように、スピノーダル分解は濃度揺らぎが enhance されることにより進行する。揺らぎの空間スケールが大きい（すなわち波長揺らぎが長波長である）場合には、分子が長い距離を動く必要があるため緩和時間が長くなる。逆に揺らぎの空間スケールが小さい（すなわち短波長揺らぎ）の場合には、界面がたくさん出来るため界面張力によるエネルギーロスが大きい。すなわち濃度揺らぎには成長しやすい「最適サイズ」があるはずである。ここでは、スピノーダル分解においてどのようなサイズの揺らぎが成長するのか、と言う点について考察してみる。

自由エネルギー密度を f とすると、化学ポテンシャル μ は $\frac{\partial f}{\partial \phi}$ と書ける。また微小な濃度変動がある時の自由エネルギーは式 (4.3.1) と書けるので、それぞれの位置における濃度 ϕ に微小変化 $\delta\phi$ を持たせたときの F の変分 δF は

$$\delta F = A \int \left[\left(\frac{df_0}{d\phi} \right) \delta\phi + 2\kappa \frac{d\phi}{dx} \frac{d}{dx} \delta\phi \right] dx \quad (4.3.6)$$

$$= A \int \left[\frac{df_0}{d\phi} - 2\kappa \frac{d^2\phi}{dx^2} \right] \delta\phi dx \quad (4.3.7)$$

となる。よって化学ポテンシャルは

$$\mu = \frac{df_0}{d\phi} - 2\kappa \frac{d^2\phi}{dx^2} \quad (4.3.8)$$

これを式 (4.3.5) に代入すると

$$\begin{aligned} -J_A &= M f_0'' \frac{\partial\phi}{\partial x} - 2M\kappa \frac{\partial^3\phi}{\partial x^3} \\ &\quad \left(f_0'' = \frac{d^2 f_0}{d\phi^2} \right) \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

と書ける。更にこの式を (4.3.3) に代入すると

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M \left[f_0'' \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + f_0''' \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right)^2 - 2\kappa \frac{\partial^4\phi}{\partial x^4} \right] \quad (4.3.10)$$

分解の初期においては ϕ に関して非線形の部分が無視できると仮定すれば、

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M \left[f_0'' \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} - 2\kappa \frac{\partial^4\phi}{\partial x^4} \right] \quad (4.3.11)$$

この方程式を **Cahn-Hilliard 方程式** と呼ぶ。

ここでもし第 2 項が無ければ拡散方程式と同じなので、有効拡散係数

$$D_{eff} = M f_0''$$

が定義できる。 M は常に正だが f_0'' はどちらの値も取りうる。不安定領域では $f_0'' < 0$ なので、 $D_{eff} < 0$ 。すなわち物質は低濃度から高濃度へ拡散する。

Cahn-Hilliard 方程式 (4.3.11) を解くには、秩序変数 ϕ を Fourier 変換すれば良い。

$$\phi = \sum_q \phi_q \cos qx$$

を (4.3.11) に代入すると

$$\frac{\partial\phi_q}{\partial t} = (-q^2 D_{eff} - 2q^4 M\kappa) \phi_q \quad (4.3.12)$$

$$\phi_q = \exp \left[-D_{eff} q^2 \left(1 + \frac{2\kappa q^2}{f_0''} \right) t \right] \quad (4.3.13)$$

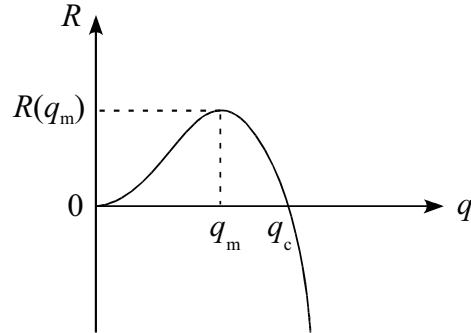


図 4.12: 振幅拡大係数の波数依存性

ゆえに

$$\phi(x, t) = \phi_0 + A \sum_q \cos qx \exp \left[-D_{eff} q^2 \left(1 + \frac{2\kappa q^2}{f_0''} \right) t \right] \quad (4.3.14)$$

ここで

$$R(q) = -D_{eff} q^2 \left(1 + \frac{2\kappa q^2}{f_0''} \right) \quad (4.3.15)$$

を**振幅拡大係数 (amplification factor)**と呼び、図 4.12 のような依存性を持つ。

最大の $R(q)$ を与える波数、すなわち相分離が進行するときに最も速く成長する揺らぎの波数は、 $\frac{\partial R(q)}{\partial q} = 0$ より

$$q_m = \frac{1}{2} \left(-\frac{f_0''}{\kappa} \right)^{1/2} \quad (4.3.16)$$

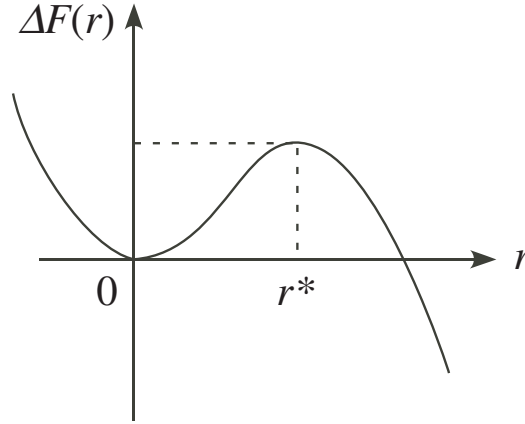
このときの R の値は

$$R(q_m) = \frac{M f_0''^2}{8\kappa} \quad (4.3.17)$$

振幅が増大するか減少するか、を決める境界の値 q_c は

$$q_c = \left(-\frac{f_0''}{2\kappa} \right)^{1/2} \quad (4.3.18)$$

すなわち $q_m = q_c / \sqrt{2}$ の関係がある。

図 4.13: 相分離領域の大きさ r による自由エネルギーの差

4.3.3 核生成・成長

系が準安定領域にある場合は、熱揺らぎによる小さな濃度変化では自由エネルギーを下げる事ができず、相分離が進行しない。しかしながら大きな熱揺らぎによりある部分がより自由エネルギーの小さな濃度になれば、そこを「核」として相分離が成長する。このような相分離の進行過程を「核生成成長過程」と呼ぶ。

あるきっかけで、微小な体積 v の部分だけが相分離したとする。すると一様であったときの濃度における自由エネルギーと相分離した領域の自由エネルギーの差に相当するエネルギー ΔF_v の低下がある。一方、濃度の違う領域が出現すれば元の濃度の領域との界面が生じ、その表面積に比例するエネルギー損失がある。従って例えば半径 r の球形の相分離領域が生成したとすると、全体のエネルギーの増は次のように書ける。

$$\Delta F(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (4.3.19)$$

ここで γ は界面張力である。 $\Delta F(r)$ の r 依存性を書くと図 4.13 のようになる。ここで $r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta F_v}$ は臨界核半径で、この半径より小さな相分離領域は消滅し、大きな相分離領域は成長する。ここで r^* を生成するために必要なエネルギーは

$$\Delta F^* = \Delta F(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta F_v^2} \quad (4.3.20)$$

である。よって核生成確率 (nucleation rate) は

$$\exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right) \quad (4.3.21)$$

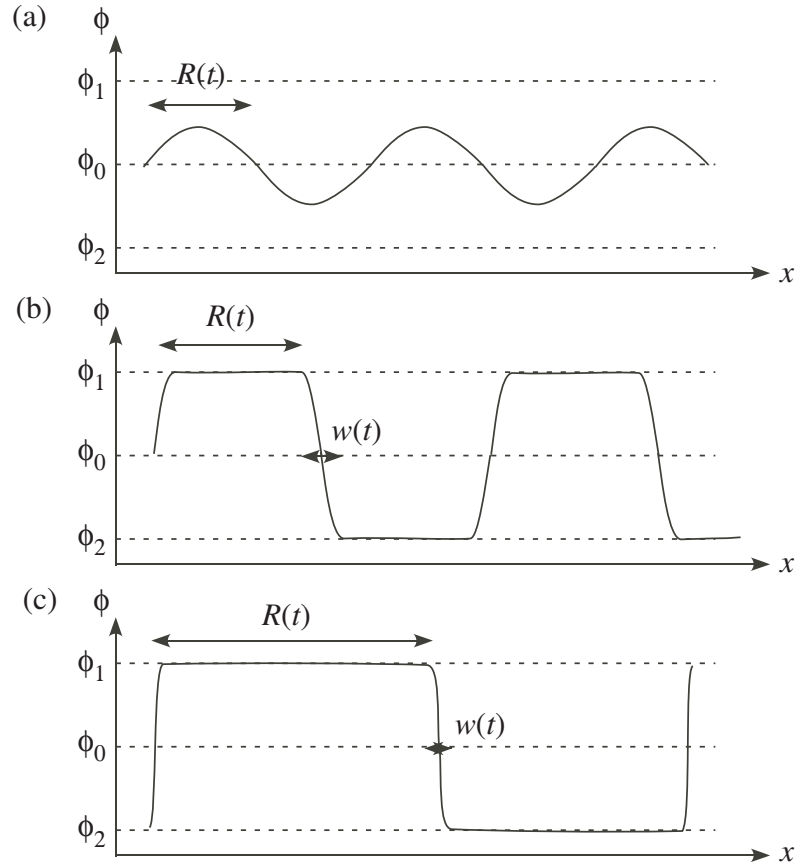


図 4.14: スピノーダル分解の3つのステージ

により見積もることができる。ただしこれは一様核形成 (homogeneous nucleation) の場合であり、不純物などによる非一様核形成 (heterogeneous nucleation) の場合には成り立たない。

4.3.4 相分離の終期ステージ

スピノーダル分解の場合でも核生成成長過程の場合でも、一度相分離が始まってしまうとその相分離領域は時間とともに大きくなって行く。相分離領域を大きくしようとする driving force は主に界面エネルギーを下げようとするところから生じる。この相分離の中期から後期に至る過程は、**オストワルド熟成 (Ostwald ripening)** などいくつかの場合に限って理解が進んでいる。オストワルド熟成とは過飽和の溶液から析出した微粒子の大きさに差があるとき、時間の経過とともに小粒子が消滅して大粒子が成長する過程であり、粒子サイズの大きさが時間の $1/3$ 乗に比例する法則 (**Lifshitz-Slyozov 則**) に従うことが知られている。

ここではより一般的なアプローチとして、相分離領域のサイズ $R(t)$ と境界の厚み $w(t)$ の時間変化がどのようなになるか、と言う視点で考えてみる。4.3.2 節で述べたように、スピノーダル分解の初期 (early stage) (図 4.14(a)) ではある周波数の濃度揺らぎが発達する。そして $R(t)$ 、 $w(t)$ のいずれも時間とともに増大する。そして early stage の終わり頃には相分離領域の濃度は平衡状態における濃度に落ち着いていく。

続くスピノーダル分解中期 (intermediate stage) においては、相分離領域の濃度に変化はなくその大きさ $R(t)$ が増大する。また厚み $w(t)$ は減少し、ぼんやりしていた相分離領域ははっきりした形を持つようになる。

最後にスピノーダル分解終期 (late stage) においては相分離領域の境界は最終的な厚みとなり、相分離領域の大きさ $R(t)$ だけが増大し続ける。このスピノーダル分解の late stage における振る舞いを説明する仮説として、**動的スケーリング (dynamical scaling)** が知られている。これはどのような構造においても平均の領域サイズである $R(t)$ で特徴づけることができる、と言うものである。これによれば、例えば時間に依存する空間相関関数 $G(r, t)$ がある変数 x により次のように書ける。

$$G(r, t) = G(x), x = \frac{r}{R(t)} \quad (4.3.22)$$

この仮説の物理的意味は、時間が経過したあとの空間的な分布のパターンは前の時間におけるパターンの拡大になっている、ということである。従ってこの相分離過程を理解するためには、空間相関 $G(x)$ と平均サイズ $R(t)$ を説明することができれば良いことになる。

空間相関関数を一般理論から導くことは困難だが、領域サイズの $R(t)$ を導こうとする試みはいくつかなされている。例えば拡散過程に支配される系の場合には、オストワルド熟成以外のケースでも Lifshitz-Slyozov 則が成り立つことが知られている。

第5章 高分子

モノマーが数千個以上重合して長鎖状の分子となっている高分子は日常生活の様々な面で用いられているが、ソフトマターとしても典型的な物質で様々な問題を提供している。そこでこの章ではまず理想鎖、ガウス鎖、排除体積鎖等の高分子の基本的な物理学的な取扱いについて説明し、その構造的な特徴やダイナミクス等について概説する。

5.1 高分子とは

高分子 (polymer) とは、1 種類あるいは何種類かの低分子が鎖状に結合してできた巨大な分子のことを言う。図 5.1 にいくつかの例を示しているが、多くの合成高分子はある原子団の繰り返しからなり、 $-A-A-A-$ のような構造を持っている。この繰り返しの単位を**モノマー (monomer)** と言い、繰り返しの数のことを**重合度 (degree of polymerisation) N** と言う。通常高分子とは重合度が 100 以上のものを言うが、重合度が 10^5 以上の高分子を合成することも可能であるし、天然の高分子には重合度が 10^9 以上のものもある。一般的に原子の数が 1000 以上、あるいは分子量が 1 万以上のものを高分子と呼び、それ以下のものは**オリゴマー**と呼ばれる。

ほとんどの高分子は炭素を基本としている。最も簡単な化学構造を持つのはポリエチレンで、1 つの炭素原子に水素原子が 2 つ付いた炭化水素 (CH_2) が鎖状につながったものである。主鎖となる炭素鎖にある原子団が側鎖としてつながると、別の種類の高分子となる。アクリル樹脂 (メタクリル樹脂) として知られる PMMA (Polymethyl methacrylate) はその一例である。主鎖の一部が他の原子、あるいは原子団と置き換わった高分子も存在する。5.1 の 3 番目にあるナイロン 6-10 は、炭化水素鎖の途中に窒素原子が挟み込まれた構造を持っている。更にでんぷんの成分の一つであるアミロースのように主鎖がループを持っていたり、発光材料として用いられるポリフルオレンのように梯子状の構造を持つ高分子、更に骨格が炭素ではなくケイ素でできている PDMS (Polydimethyl siloxane。シリコーン油として知られる) のような高分子もある。

合成のやり方によって、原子または原子団が鎖状に連結している**直鎖状高分子**や、分岐高分子が作られる。直鎖状高分子は、重合度 N によって特徴づけることができる。高分子を合成する場合、全ての分子を同じ重合度に揃え

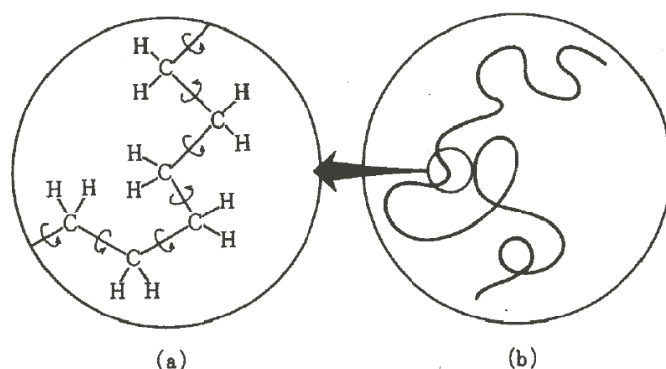


図 5.2: (a) ポリエチレン分子の微視的構造。(b) 分子全体の形態。分子は C-C 結合の回りに回転できるので、全体としてはやわらかな紐のように見える(岩波講座現代の物理学「高分子物理・相転移ダイナミクス」 図 1-1 より)

ることは非常に難しく、合成された後にある幅を持って分布する(**多分散**)ことになる。分布の幅については、分子 1 個あたりの平均の分子量として算出される**数平均分子量**と、重量に重みを付けて計算した**重量平均分子量**の比を取った**分散比**で評価する。この分散比が 1 に近いほど分子量分布が狭いことになる。一方生体高分子や天然高分子には、単一の分子量からなる**単分散**のものが多い。

5.2 理想鎖

高分子の場合は分子そのものが巨大であるため、1 つの高分子の性質を明らかにするためにでさえ統計力学が必要となる。そのためのスタートラインとなるのが**理想鎖 (ideal chain)**である。ここでは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ことにする。

まずポリエチレンのような、炭素原子が鎖状につながった直鎖状高分子を考える。これは C-C 結合の周りに分子回転が可能なので、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。(図 5.2)

ここで図 5.3 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 (segment)**、隣り合うセグメントを結ぶ部分を**ボンド (bond)**と呼ぶ。ボンド長を b 、格子の配位数を z とする。またここでは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を考える問題は、random walk に対応することになる。

セグメントをつなぐボンドベクトルを \mathbf{r}_n 、高分子の末端間をつなぐベクトル

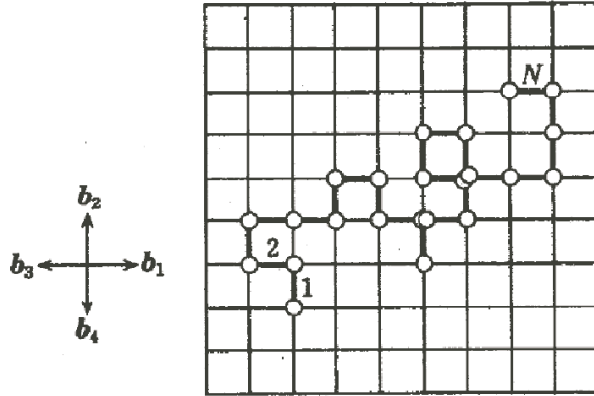


図 5.3: 高分子の格子模型。白丸がセグメント、太線がボンドを表す（岩波講座現代の物理学「高分子物理・相転移ダイナミクス」図 1-2 より）

ルを \mathbf{R} とすると、

$$\mathbf{R} = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \quad (5.2.1)$$

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

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle \quad (5.2.2)$$

異なるボンドベクトルの方向には相関が無いので $n \neq m$ ならば、 $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \langle \mathbf{r}_n \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_m \rangle = 0$ 。よって、

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{r}_n^2 \rangle = Nb^2 \quad (5.2.3)$$

末端間ベクトル \mathbf{R} の大きさを分子の広がりと考えることができるから、高分子の広がり R は $N^{1/2}$ にスケールする。

次に \mathbf{R} の確率分布を考える。一端を原点に固定したとき、他端が \mathbf{R} の位置に来る確率を $P(\mathbf{R}, N)$ とする。 $\mathbf{b}_i (i = 1, 2, \dots, z)$ をボンドの取りうるベクトルとすると、 N ステップ後に \mathbf{R} に達する高分子は $\mathbf{R} - \mathbf{b}_i$ のどこかにあり、それぞれ $\frac{1}{z}$ の確率で \mathbf{R} に来るので、

$$P(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z P(\mathbf{R} - \mathbf{b}_i, N) \quad (5.2.4)$$

高分子が十分に長ければ、 $N \gg 1, |\mathbf{R}| \gg \mathbf{b}_i$ 。よって右辺を展開して

$$P(\mathbf{R} - \mathbf{b}_i, N - 1) = P(\mathbf{R}, N) - \frac{\partial P}{\partial N} - \frac{\partial P}{\partial R_\alpha} b_{i\alpha} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} b_{i\alpha} b_{i\beta} \quad (5.2.5)$$

ここで $b_{i\alpha}, R_{i\alpha}$ は \mathbf{b}_i, \mathbf{R} の各成分である。(5.2.5) を (5.2.4) に代入すると、

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{b^2}{6} \frac{\partial^2 P}{\partial \mathbf{R}^2} \quad (5.2.6)$$

ただし

$$\frac{1}{z} \sum_{i=1}^z b_{i\alpha} = 0, \quad \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z b_{i\alpha} b_{i\beta} = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} b^2 \quad (5.2.7)$$

$N = 0$ の時 \mathbf{R} は必ず原点にあるという条件で (5.2.6) を解くと、

$$P(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b^2} \right) \quad (5.2.8)$$

すなわち \mathbf{R} の分布はガウス分布になる。

一般にボンド間相互作用が鎖に沿って有限範囲にしか及ばない場合（これを近距離相互作用という。それに対して遠距離相互作用とは、鎖に沿った距離が遠いセグメント間に及ぶ相互作用）、すなわち系の全エネルギーが

$$U_{chain} = \sum_n U(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_{n+n_c}) \quad (5.2.9)$$

と書ける鎖に対しては、 $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$ は大きな $|n - m|$ に対して指数関数的に減少する。このときの高分子のモデルは、前述のように random walk のモデルと等価になる。この場合の鎖を**理想鎖**と呼び、

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N b_{eff}^2 \quad (5.2.10)$$

と書ける。ここで b_{eff} は**有効ボンド長**である。

5.3 ガウス鎖

近距離相互作用のみを考えるモデルとして、ボンドベクトル \mathbf{r} そのものが Gauss 分布しているものと仮定したものを**ガウス鎖 (Gaussian chain)** と呼ぶ。

$$p(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3\mathbf{r}^2}{2b^2} \right) \quad (5.3.1)$$

ガウス鎖のセグメントの位置を \mathbf{R}_n とするとボンドベクトル $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$ の分布が (5.3.1) で与えられるので、 $\{\mathbf{R}_n\} \equiv (\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ の確率分布は、

$$P(\{\mathbf{R}_n\}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp \left(-\frac{3}{2b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \right) \quad (5.3.2)$$

これはセグメントが自然長 0 の調和的なバネで結ばれた鎖と等価である。なぜならバネ定数を k とすれば鎖のエネルギーは

$$U = \frac{1}{2} k \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \quad (5.3.3)$$

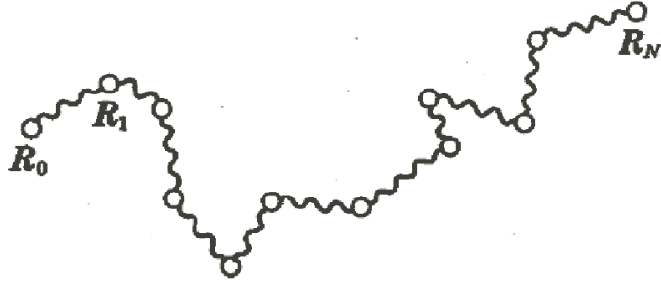


図 5.4: ガウス鎖の模式図（岩波講座現代の物理学「高分子物理・相転移ダイナミクス」 図 1-3 より）

このような鎖の平衡状態の分布は $\exp(-U/k_B T)$ に比例するので

$$k = \frac{3k_B T}{b^2} \quad (5.3.4)$$

とすれば、この分布は (5.3.2) に一致する。従ってガウス鎖をバネ・ビーズ模型とも言う。

5.4 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。最も典型的なのは、「高分子が重ならない」という条件である。（これは「排除体積がある」という言い方もできる。）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い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。

鎖の一点が原点に固定され、両端間距離が R と $R+dR$ の間にある排除体積鎖の総数を $W(R)dR$ とする。排除体積鎖を考える前に理想鎖の総数 $W_0(R)dR$ を考えると、 N セグメントの理想鎖の総数が z^N だということと (5.2.8) を用いて、

$$\begin{aligned} W_0(R)dR &= P(\mathbf{R}, N) 4\pi R^2 dR \\ &= z^N 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} \right) \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

ここで高分子のセグメントが R^3 の中に一様に分布していると考え。格子点 1 個が占める体積を v_c とすると、 R^3 の中にある格子点数は R^3/v_c 、1 つのセグメントが他のセグメントと重ならない確率は $1 - v_c/R^3$ 、セグメントの組は $N(N-1)/2$ 個あるので、すべてのセグメントの組について重ならな

い確率 $p(R)$ は、

$$\begin{aligned} p(R) &= \left(1 - \frac{v_c}{R^3}\right)^{\frac{N(N-1)}{2}} \\ &= \exp \left[\frac{1}{2} N(N-1) \ln \left(1 - \frac{v_c}{R^3}\right) \right] \end{aligned} \quad (5.4.2)$$

$R^3 \gg v_c$ より $\ln \left(1 - \frac{v_c}{R^3}\right) \simeq -\frac{v_c}{R^3}$ とおき、また $N \gg 1$ より $N(N-1) \sim N^2$ として、

$$p(R) = \exp \left(-\frac{N^2 v_c}{2R^3} \right) \quad (5.4.3)$$

ゆえに

$$\begin{aligned} W(R) &= W_0(R)p(R) \\ &\propto R^2 \exp \left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2 v_c}{2R^3} \right) \end{aligned} \quad (5.4.4)$$

式 (5.4.1) から分かるように、 $W_0(R)$ の極大の位置は $R_0^* = (2Nb^2/3)^{1/2}$ にある。一方 $W(R)$ は、(5.4.4) の対数微分をとることにより極大の位置 R^* は

$$-\frac{3R^{*2}}{2Nb^2} + \frac{3N^2 v_c}{4R^{*3}} + 1 = 0 \quad (5.4.5)$$

を満たす。これを R_0^* を用いて書きかえると

$$\left(\frac{R^*}{R_0^*} \right)^5 - \left(\frac{R^*}{R_0^*} \right)^3 = \frac{9\sqrt{6}}{16} \frac{v_c}{b^3} \sqrt{N} \quad (5.4.6)$$

$N \gg 1$ より左辺第 2 項を無視して、

$$R^* \simeq R_0^* \left(\frac{N^{\frac{1}{2}} v_c}{b^3} \right)^{\frac{1}{5}} \propto N^{\frac{3}{5}} \quad (5.4.7)$$

すなわち排除体積鎖は理想鎖 ($R \propto N^{\frac{1}{2}}$) よりも大きく広がる。因みに排除体積鎖の統計的性質は計算機実験により詳しく調べられており、 N が大きいときの広がりには次のように書けることが知られている。

$$R_g \simeq N^{0.588} b \quad (5.4.8)$$

ここで R_g は高分子の慣性半径で、末端間距離 R と同様に高分子の広がりを表す量である。

5.5 溶媒の効果

ここまでのモデルでは、溶媒の効果は含まれていなかったが、実際には高分子を良く溶かす「良溶媒」やあまり溶けない「貧溶媒」がある。すなわち

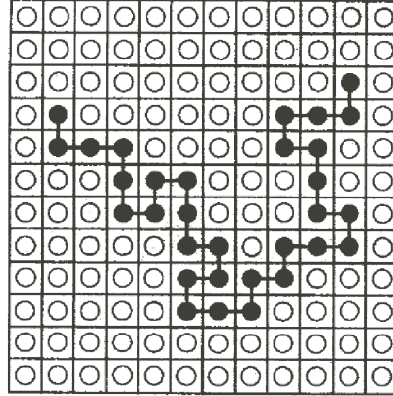


図 5.5: 格子上に置かれた排除体積鎖 (岩波講座現代の物理学「高分子物理・相転移ダイナミクス」 図 1-4 より)

溶媒の種類によって高分子の広がりが変わってくるので、それを説明するためには高分子と溶媒との相互作用を考慮しなければならない。そのため格子モデルでは次のように溶媒の効果を取り入れる。

簡単のために溶媒分子は高分子セグメントと同じ大きさを持っていて、格子上の 1 点を占めるものとする。(図 5.5) そして空孔は考えずに全格子点を高分子と溶媒が占めていると考える。隣り合う格子点にそれぞれ次の相互作用が働いているとする。

$$\begin{cases} \text{polymer - polymer} : -\varepsilon_{pp} \\ \text{polymer - solvent} : -\varepsilon_{ps} \\ \text{solvent - solvent} : -\varepsilon_{ss} \end{cases} \quad (5.5.1)$$

ある配置 i で格子点上に隣接するセグメント対の数を $N_{pp}^{(i)}$ 、セグメント-溶媒、溶媒-溶媒をそれぞれ $N_{ps}^{(i)}, N_{ss}^{(i)}$ とすると系の全エネルギーは、

$$E_i = -N_{pp}^{(i)}\varepsilon_{pp} - N_{ps}^{(i)}\varepsilon_{ps} - N_{ss}^{(i)}\varepsilon_{ss} \quad (5.5.2)$$

このような相互作用があるときの排除体積鎖 (広がり R) の出現確率は

$$P(R) \propto W(R) \exp \left[-\frac{\bar{E}(R)}{k_B T} \right] \quad (5.5.3)$$

ここで $\bar{E}(R)$ を広がり R の高分子の平均エネルギーとする。

高分子セグメントは体積 R^3 中に一様に分布しているとする、この体積中の 1 つの格子点が高分子セグメントによって占められる確率は、 $\phi = Nv_c/R^3$ 。

これを用いると組み合わせ N_{pp} などの平均は、

$$\begin{cases} \overline{N_{pp}^{(i)}} \simeq \frac{1}{2}zN\phi \\ \overline{N_{ps}^{(i)}} \simeq zN(1-\phi) \\ \overline{N_{ss}^{(i)}} \simeq N_{ss}^0 - \left[\frac{1}{2}zN\phi + zN(1-\phi) \right] \end{cases} \quad (5.5.4)$$

ここで N_{ss}^0 は、高分子がないときに系の中に存在する溶媒分子の数である。これを (5.5.2) に代入すると、

$$\begin{aligned} \overline{E}(R) &\simeq -\frac{1}{2}zN\phi(\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss} - 2\varepsilon_{ps}) + (\phi - independent) \\ &= -\frac{zN^2v_c}{R^3}\Delta\varepsilon + (R - independent) \end{aligned} \quad (5.5.5)$$

$$(5.5.6)$$

ただし、

$$\Delta\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{pp} + \varepsilon_{ss}) - \varepsilon_{ps} \quad (5.5.7)$$

また、次の無次元量が定義できる。

$$\chi = \frac{z\Delta\varepsilon}{k_B T} \quad (5.5.8)$$

これは正則溶液に対する (4.2.10) と全く同じものである。(5.5.5) を (5.5.3) に代入すると、

$$P(R) \propto R^2 \exp \left[-\frac{3R^2}{2Nb^2} - \frac{N^2v_c}{2R^3}(1-2\chi) \right] \quad (5.5.9)$$

これは普通の排除体積鎖に対する (5.4.4) と全く同じ形で、排除体積の効果が相互作用と込みになっていることが分かる。

$$v = v_c(1-2\chi) = v_c \left(1 - \frac{2z}{k_B T} \Delta\varepsilon \right) \quad (5.5.10)$$

これを**排除体積パラメータ**と呼ぶ。

5.6 Flory-Huggins 理論

正則溶液理論によれば、二成分単分子溶液の自由エネルギーは

$$\frac{F_{mono}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (5.6.1)$$

重合度 N の高分子について考えると、1 分子あたりの混合エントロピーは単分子溶液と同じだが混合エネルギーは N 倍になる。

$$\frac{F_{poly}^{mol}}{k_B T} = \phi_A \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B + N\chi \phi_A \phi_B \quad (5.6.2)$$

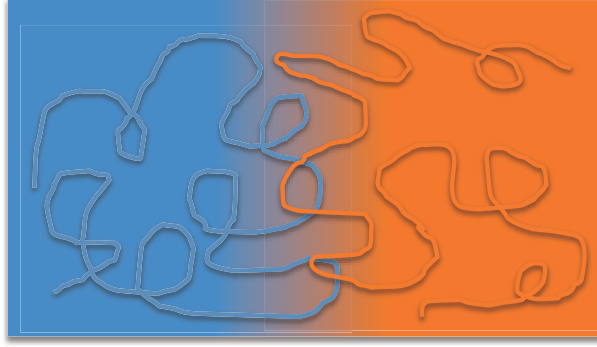


図 5.6: 2 相分離する高分子

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する。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で書くことにすると、

$$\frac{F_{poly}^{site}}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (5.6.3)$$

これを Flory-Huggins の自由エネルギーと呼ぶ。相分離などの議論は単分子溶液の場合の χ を χN に置き換えることによって得られる。すなわち $\chi_c = \frac{2}{N}$ と置くと、

$$\chi > \chi_c \quad (\text{相分離状態}) \quad (5.6.4)$$

$$\chi < \chi_c \quad (\text{一相状態}) \quad (5.6.5)$$

N が大きくなれば χ_c は小さいので、実質的には $\chi \leq 0$ すなわち高分子間に引力が働く場合以外は相分離する、と考えて良い。

2 相分離している高分子における分子の分布について考える。簡単のために高分子 A、B の重合度を等しいと考える。 $(N_A = N_B = N)$ また $\phi_A = \phi, \phi_B = 1 - \phi$ と書くと、

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{1}{N} [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)] + \chi \phi(1 - \phi) \quad (5.6.6)$$

この式は $\phi = \frac{1}{2}$ 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。極小の位置は

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} = 0 \quad (5.6.7)$$

より、

$$\frac{1}{1 - 2\phi} \ln \phi(1 - \phi) = -N\chi \quad (5.6.8)$$

ここで $N\chi \gg 1$ とすれば、

$$\phi_b = \exp(-N\chi) \quad (5.6.9)$$

$$1 - \phi_b = \exp(-N\chi) \quad (5.6.10)$$

となる。よって相分離したそれぞれの相は、ほぼ純粋な A または B からなる相となっている。

2 相境界が原子レベルで sharp である場合、境界面におけるエネルギーコストは低くできる。しかしその一方で高分子の配置に制限を加えることになるので、エントロピー的には不利になる。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 A, B 高分子が適当に広がってぼやけた界面になる。

第6章 両親媒性分子

1つの分子の中に水に馴染む親水基と油に馴染む疎水基を持つ両親媒性分子は、界面活性を持つことから日常生活にも広く用いられている。一方「ソフトマター」としても、様々なメゾスケールの構造を自発的に作ることから興味深い。ここでは両親媒性分子が溶液中でどのように構造形成をするか、を中心に説明する。

6.1 親水性と疎水性

水と油は容易に混合しないと言うことは、日常生活で頻繁に体験することである。また水に溶けやすい物質、油（あるいは有機溶剤）に溶けやすい物質があることも、日常の体験から知っていることであろう。水に溶けやすい、あるいは馴染みやすい性質のことを**親水性 (hydrophilicity)** と呼び、油に溶けやすい、あるいは馴染みやすい性質のことを**疎水性 (hydrophobicity)** あるいは**親油性 (lipophilicity)** と呼ぶ。（ただし、シリコン等のように親油性でない疎水性物質もある。）

一般に親水性を持つ物質は電荷を有していたり、あるいは分極していることが多い。一方疎水性物質は電氣的に中性の物質であり、分子内に炭化水素を持つものが代表的である。疎水性を示す分子がなぜ水に馴染まないかと言う点に関しては、一般には**疎水性相互作用 (hydrophobic interaction)** が働くからである、と言われることが多い。すなわち水が形成するネットワークの中に疎水性の分子が入ることにより水素結合を壊し、これにより水の分子の配向方向の自由度が減ってエントロピー的に損をするから、と言う説明がなされる。しかしながらこの説明は、必ずしも見通しの良いものではない。

第4章で述べたように、2種類の液体を混合したときに一様に混合するかどうかは、系全体を記述する自由エネルギーによって決まる。自由エネルギーには分子間相互作用からの寄与と、エントロピーからの寄与があり、分子間相互作用は同種の分子間に働くものと、異種分子間に働くものの両方を考慮する必要がある。全ての分子間には例外なく分子性結合による力（ファン・デル・ワールス相互作用）によって引力が働いており、それは水分子と油分子についても同様である。しかしながら水分子は永久電気双極子モーメントを持っているため、分子間に強い引力相互作用が働いている。（これが、水が同程度の分子量の物質と比べて高い融点と沸点を持っている理由である。）従っ

て水分子と油分子の間の引力や油分子同士の引力よりも遥かに強い引力が水分子同士に働き、見かけ上油分子が水に嫌われているような振る舞いを示す。すなわち「疎水性相互作用」と言う直接の相互作用が疎水性分子間に働いている、と考えるよりも、溶媒を介して間接的な相互作用が働いている、と考える方が自然である。

油分子が「疎水性」を持つことから、水と油はマクロスケールで相分離する。このとき水と油の境界面（**界面**）は異種分子が隣り合っている分だけエネルギーロスが大きいので、なるべく小さな面積にしようとする力（**界面張力**）が働く。一方、1つの分子内に親水性を持つ部分（**親水基 (hydrophilic head-group)**）と疎水性を持つ部分（**疎水基 (hydrophobic tail)**）を持つ分子を**両親媒性分子 (amphiphilic molecule)**と呼ぶが、この分子は水と油の界面に吸着して安定化させる傾向を持つ。すなわち十分な量の両親媒性分子があれば、水と油の界面を増やすことができる。このような効果を**界面活性 (surface activity)**と言い、両親媒性分子を**界面活性剤 (surfactant)**とも言う。この働きによって水と油の相分離領域の大きさをミクロ〜ナノスケールにまで小さくすることができる。つまり日常生活で頻繁に用いられているように、界面活性剤（＝石鹸、洗剤）を用いて油分子を水の中に分散させることができる。

6.2 ミセルの形成

両親媒性分子を水のような単一の液体に分散させると、ある濃度以上で凝集体（**ミセル (micelle)**）を作る。溶液が水の場合には両親媒性分子の疎水基を内側に向けて水と接触する部分を親水基で保護するような形状となり、そのサイズは1個の分子よりも遥かに大きくなる。このミセルは共有結合で結びついているわけではなくエントロピーと同程度の力で安定化されているため、温度や濃度、あるいは両親媒性分子の濃度に応じて大きさと形は変化し、またミセルのサイズにも分布ができる。

ここではまず、ミセル1個が N 個の両親媒性分子の凝集体である、と考えよう。一般に凝集数 N の凝集体のエネルギーは $E_N = k_B T N \epsilon_N$ と表せる。ここで ϵ_N は両親媒性分子1個あたりの凝集エネルギーである。簡単のため水分子と両親媒性分子の体積を等しいと考え、分子1個あ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。

$$f = \sum_N \frac{P_N}{N} \left[k_B T \left(\log \frac{P_N}{N} - 1 \right) + E_N \right] \quad (6.2.1)$$

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、すなわち（両親媒性分子）/（両親媒性分子＋水分子）である。従って N 凝集体の

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、

$$\phi = \sum_N P_N \quad (6.2.2)$$

式 (6.2.2) の条件の元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。

$$\mu = \epsilon_N + \frac{k_B T}{N} \log \frac{P_N}{N} \quad (6.2.3)$$

この式の第1項は両親媒性分子を溶液中から取り出して N 個が凝集しているミセルに追加したときの自由エネルギー変化を表し、第2項はミセルの並進エントロピーを表している。

式 (6.2.3) を変形すると、

$$P_N = N \exp \left(\frac{N(\mu - \epsilon_N)}{k_B T} \right) \quad (6.2.4)$$

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。

$$P_N = N \left[P_1 \exp \left(\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_N)}{k_B T} \right) \right]^N \quad (6.2.5)$$

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。一方 $\epsilon_1 \geq \epsilon_N$ が成り立つなら、ミセルが形成される。そして ϵ_N が N にどう依存するかによって、ミセルが有限サイズになるか無限の大きさまで成長するか、が決まる。

式 (6.2.4) において、 $\mu < \min\{\epsilon_N\}$ (ϕ が小さい場合に対応する) であれば P_N は大きい N に対して指数関数的に小さくなる。すなわち最も形成されやすいのは $N = 1$ の場合であり、分子一つ一つが溶媒中に分散する。一方、 $\mu - \epsilon_N$ 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。この、ミセルができやすくなる濃度を**臨界ミセル濃度 (critical micelle concentration=CMC)** ϕ_c と呼び、条件

$$\phi_c - P_1 = P_1 \quad (6.2.6)$$

により定義される。すなわち、 $N > 1$ のミセル中の両親媒性分子の割合が単独で溶解する両親媒性分子の割合と等しいとする。 ϕ が ϕ_c よりも大きい場合単独の両親媒性分子の数はほぼ一定で、 ϕ を増やすとミセルの数が増加する。この過程の詳細は、 ϵ_N の N 依存性で決まる。

これを、単純液体の相分離の観点から考えてみよう。 N 個の両親媒性分子からなるミセルが、半径 $r = (3Nv/4\pi)^{1/3}$ の球状だったとする。(ここで v は両親媒性分子の体積。) 界面張力を γ とすると球を形成したことによる表

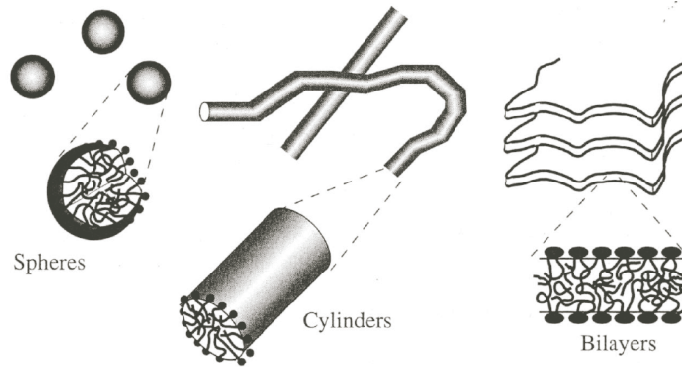


図 6.1: 両親媒性分子が作る典型的な凝集体 (R.A.L.Jones "Soft Condensed Matter" Fig.9.1 より)

面エネルギー $4\pi r^2\gamma$ だけ増加するので、 ϵ_∞ を基準にして ϵ_N を次のように書くことができる。

$$\epsilon_N = \epsilon_\infty + \frac{4\pi\gamma}{N} \left(\frac{3Nv}{4\pi} \right)^{2/3} \quad (6.2.7)$$

$$= \epsilon_\infty + \frac{\alpha k_B T}{N^{1/3}} \quad (6.2.8)$$

ここで $\alpha k_B T = 4\pi\gamma(3v/4\pi)^{2/3}$ と置いた。この式を式 (6.2.5) に代入すれば次の式が得られる。

$$P_N = N \left\{ P_1 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{1}{N^{1/3}} \right) \right] \right\}^N \quad (6.2.9)$$

$$\approx N [P_1 \exp(\alpha)]^N \quad (6.2.10)$$

もし単独で溶解している両親媒性分子の体積分率 P_1 が小さければ $P_1 \exp(\alpha) < 1$ となり、大きなミセルはほとんど存在しない。 P_1 が $\exp(-\alpha)$ に近づくと全ての P_N が 1 より小さくならないので、もし両親媒性分子の量を増やせばそれらは単独で存在できずミセルに加えられる。 ϵ_N は N の単調減少関数なので、ミセルは分子が加わっても有限な大きさにとどまる。

6.3 両親媒性分子の凝集構造

両親媒性分子が水などの溶液中で凝集するとき、図 6.1 に示すような様々な形状の凝集体を作る。どのような場合にどのような構造が作られるか、と言う問題は両親媒性分子の親水基間相互作用や疎水基間相互作用、溶媒との相互作用、配置エントロピー等が絡むためそう簡単ではないが、それらの影響をひとまとめにして分子形状によってまとめた考え方が、Israelachvili によって

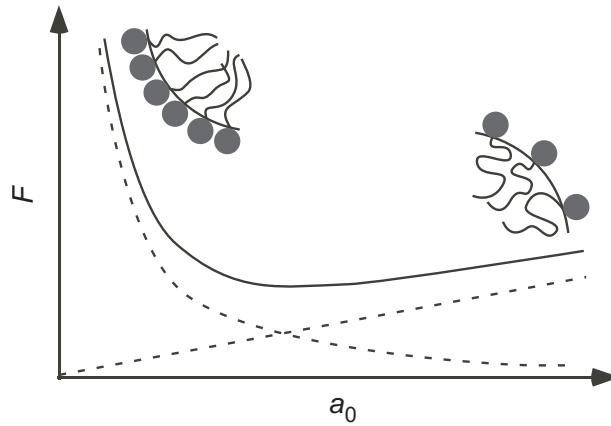


図 6.2: 頭部断面積による自由エネルギーの変化

提案された**臨界充填パラメータ (critical packing parameter)** の概念である。彼のアプローチによれば、両親媒性分子の形状は3つのパラメータで記述される。すなわち**最適頭部断面積 (optimum head-group area)** a_0 、**臨界鎖長 (critical chain length)** l_c 、及び**疎水基体積 (hydrocarbon volume)** v である。 v は単純に疎水基部分の体積で決まり、 l_c は炭化水素鎖が十分に伸び切った時の長さである。

ミセル中の両親媒性分子の a_0 は、図 6.2 に示したような考察から得られる。もし親水基頭部を無理に近づけようとする、親水基間に働く電気的な相互作用などにより自由エネルギーが上昇するであろう。一方親水基頭部を無理に引き離そうとすれば、疎水基が水分子に接触するようになって界面張力が上昇するはずである。従ってこれら2つの要因がバランスして自由エネルギーが最小になる値が、親水基頭部の最適な断面積 a_0 となる。

簡単な幾何学的な議論から、ミセルが球状になる条件を求めることができる。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、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。これらから M を消去すれば、半径は $r = 3v/a_0$ である。ここで球状ミセルになるためには半径 r が臨界鎖長 l_c より小さくならない。すなわち

$$\frac{v}{l_c a_0} \leq \frac{1}{3} \quad (6.3.1)$$

ここで左辺

$$N_s = \frac{v}{l_c a_0} \quad (6.3.2)$$

を両親媒性分子における**充填パラメータ**、あるいは**臨界充填パラメータ**と呼ぶ。この充填パラメータを用いて親水基頭部の面積を見積もったり、その逆を行うことができる。また充填パラメータは溶液の濃度にも依存し、特に溶媒の量が変わることによって a_0 の値が v の値以上に強く影響されることが知られている。



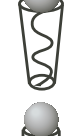
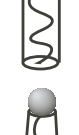

spherical micelle	$N_s < 1/3$	
cylindrical micelle	$1/3 < N_s < 1/2$	
vesicle, flexible bilayer	$1/2 < N_s < 1$	
lamellar, planer bilayer	$N_s \sim 1$	
reversed micelle	$N_s > 1$	

図 6.3: 両親媒性分子の凝集体形状と充填パラメータの関係

円筒状のミセルについても同様の考察をしてみよう。長さ l の M 個の両親媒性分子が半径 r の円筒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。これらの式から $r = 2v/a_0$ が得られるので、充填パラメータに関する条件式は

$$\frac{1}{3} < N_s \leq \frac{1}{2} \quad (6.3.3)$$

となる。更に図 6.3 に示すように、 N_s の値によって取りやすい凝集構造が決まる。

6.4 球状ミセルと臨界ミセル濃度

もし幾何学的な関係から両親媒性分子が球状ミセルになりやすいのだとすれば、 N 分子の凝集体を作るための自由エネルギー ϵ_N がある凝集数 $N = M$ で最小値を取るものと期待できる。なぜなら $N < M$ であればミセル表面を十分な量の親水基頭部で覆うことができずに疎水基が水に触れてしまい、逆に $N > M$ であればミセル内に隙間ができてしまうか、あるいは親水基ごとミセル内部に取り込まなければならなくなるからである。

この効果を考慮するため、 ϵ_N が $N = M$ に極小を持つ次のような形になっているものと仮定する。

$$\epsilon_N = \epsilon_M + \Lambda(N - M)^2 \quad (6.4.1)$$

ここで、式 (6.2.4) を用いることにより P_N と P_M の関係が得られる。

$$P_N = N \left[\frac{P_M}{M} \exp \left(\frac{M(\epsilon_M - \epsilon_N)}{k_B T} \right) \right]^{N/M} \quad (6.4.2)$$

式 (6.4.1) を用いると、

$$P_N = N \left[\frac{P_M}{M} \exp \left(\frac{-M\Lambda(M - N)^2}{k_B T} \right) \right]^{N/M} \quad (6.4.3)$$

大きな M に対してはガウス分布に近い分布になり、分散は次の式で与えられる。

$$\langle |N - M|^2 \rangle = \frac{k_B T}{2M\Lambda} \quad (6.4.4)$$

もし極小が $k_B T$ に比べて深ければ、サイズ分布の小さなミセルになる。もし溶液中に凝集数 M のミセルと単独の両親媒性分子のみが存在するとすれば、 $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_M$ とおいて、

$$P_M = M \left[P_1 \exp \left(\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \right) \right]^M \quad (6.4.5)$$

ここで両親媒性分子の体積分率は $\phi = P_1 + P_M$ である。この式より、もし $P_1 < \exp(-\Delta\epsilon/k_B T)$ であれば、ミセルはほとんど形成されていないと考えられる。この時の体積分率 $\phi_c = \exp(-\Delta\epsilon/k_B T)$ が臨界ミセル濃度である。

6.5 円筒状ミセル

円筒状ミセルの場合は、球状ミセルとは違う振る舞いを示す。それは主に ϵ_N の N 依存性の違いによる。球状ミセルの場合には N の値によって極小が現れるが、円筒状ミセルの場合にはエネルギーは円筒の長さには依存せず、円筒の末端 (endcap) にのみ依存する。末端では疎水基が水に触れるのを防ぐために半球状の構造を取らなければならない、そのため充填パラメータで決まる曲率よりも大きな曲率で凝集しなければならない。従って末端があることによってエネルギーの増加 ΔE_{endcap} がある、と考えることにする。そこで両親媒性分子 1 個あたりの末端エネルギーを α とすると、

$$\epsilon_N = \epsilon_\infty + \frac{\alpha k_B T}{N} \quad (6.5.1)$$

ここで ϵ_∞ は円筒の内側にある両親媒性分子 1 個あたりのエネルギーである。これを式 (6.2.4) に代入すると、

$$P_N = N [P_1 e^\alpha]^N e^{-\alpha} \quad (6.5.2)$$

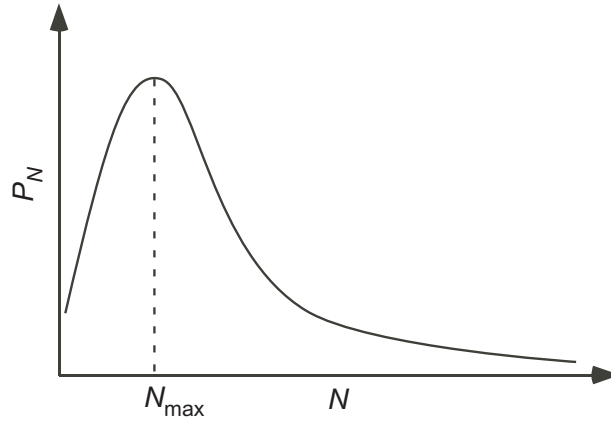


図 6.4: 円筒状ミセルの凝集数分布

ここで等式 $\sum_{N=1}^{\infty} Nx^N = x/(1-x)^2$ を用いて両親媒性分子の体積分率を計算すると、

$$\phi = \sum_N P_N \quad (6.5.3)$$

$$= \sum_N N(P_1 e^\alpha)^N e^{-\alpha} \quad (6.5.4)$$

$$= \frac{P_1}{[1 - P_1 e^\alpha]^2} \quad (6.5.5)$$

となる。これより

$$P_1 = \frac{1 + 2\phi e^\alpha - \sqrt{1 + 4\phi e^\alpha}}{2\phi e^{2\alpha}} \quad (6.5.6)$$

となる。両親媒性分子の体積分率が小さく $\phi e^\alpha \ll 1$ ではほとんど全ての両親媒性分子が単独で存在し、 $P_1 \approx \phi$ である。従って臨界ミセル濃度は $\phi_c \approx e^{-\alpha}$ で定義される。体積分率が ϕ_c より遥かに大きければ $P_1 \approx e^{-\alpha} \approx \phi_c$ であり、ミセルの分布は

$$P_N = N \left(1 - \phi^{-1/2} e^{-\alpha/2}\right)^N e^{-\alpha} \quad (6.5.7)$$

で決まる。最も実現しやすい凝集数は $\partial P_N / \partial N = 0$ より

$$N_{max} = \sqrt{\phi e^\alpha} \quad (6.5.8)$$

になる。 N が大きい時に分布は

$$P_N \approx N e^{-N/M} \quad (6.5.9)$$

で近似できるが、これから分かるように円筒状ミセルの凝集数の分布は球状の時とは違って多分散になる。

6.6 二重層膜とベシクル

比較的大きな疎水基と小さな臨界鎖長を持つ両親媒性分子は、疎水基を内側に、親水基を外側にして平板状に凝集して**二重層膜 (bilayer)**を形成する。典型的な例の一つは、生体膜を構成する主成分の一つであるリン脂質である。これらはリン酸基を含む親水基頭部に2本の疎水基が付いた形をしている。

二重層膜を形成する両親媒性分子の凝集体、すなわち「ディスク状ミセル」のCMC以上でのサイズ分布を考えるには、円筒状ミセルの場合と同様に末端（と言うより、この場合は縁）を形成することによるエネルギーの損失を考えれば良い。それによると両親媒性分子1個あたりのエネルギーは

$$\epsilon_N = \epsilon_\infty + \frac{\alpha k_B T}{\sqrt{N}} \quad (6.6.1)$$

またこれと式(6.2.4)により

$$P_N = N[P_1 e^\alpha]^N e^{\alpha\sqrt{N}} \quad (6.6.2)$$

この結果を円筒状ミセルの場合と比較すると、 $e^{-\alpha}$ の代わりに $e^{-\alpha\sqrt{N}}$ と置いただけの違いだが、しかし質的にはかなり違っている。ディスクの場合には大きくかつ有限な大きさのミセルの数は指数関数的に少なくなる。

形成された二重層膜のミセルが「硬いディスク」ではなく「柔らかなシート」であれば、縁同士が融合してエネルギーロスを抑えることができる。すなわち二重層膜によってできた小胞（**ベシクル (vesicle)**）である。ただし、ベシクル形成のためには膜を曲げることによるエネルギーロスが生じることも考慮しなければならない。

6.7 曲率弾性モデル

膜を曲げることによって生じるエネルギーロス、すなわち**曲げ弾性エネルギー (bending energy)**を考えるためには、任意の曲面には2つの**主曲率 (principal curvature)** c_1 と c_2 が存在する、ということからスタートする。主曲率とは、ある曲面上の点において適当に法線ベクトルと接線ベクトルを取って平面を定め、この時に曲面との交わりとしてできた平面曲線の曲率を法曲率と言うが、これら無数に存在する法曲率のうち最大のものと最小のものを取ったもののことである。図6.5に典型的な曲面を2つ示す。左の図のように球面状の曲面の場合には c_1, c_2 はいずれも正になり、右のような馬の鞍状の曲面の場合には c_1 は正、 c_2 は負になる。

これらを用いると、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を次のように書くことができる。

$$\Delta E_{el} = \left[\frac{k}{2} (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{k} c_1 c_2 \right] dA \quad (6.7.1)$$

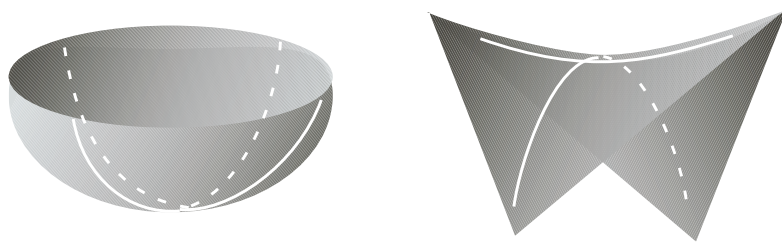


図 6.5: 曲面の主曲率の典型的な例

ここで c_0 を**自発曲率 (spontaneous curvature)** と呼び、両親媒性分子の形状から来る充填の仕方によって決まる量である。また曲げの量に対する比例係数である k と \bar{k} は、それぞれ**曲げ弾性率 (bending modulus)** と**サドル・スプレイ弾性率 (saddle-splay modulus)** と呼ばれる。安定状態にあるフィルムの場合、 k は通常正になる。すなわち**平均曲率 (mean curvature)** $(c_1 + c_2)/2$ が自発曲率と等しくなったときにエネルギー的に最も小さくなる。一方、サドル・スプレイ弾性率は、図 6.5 の右のような変形に対するエネルギー損失を表す。

ここで述べたような曲率弾性モデルは、充填パラメータを用いたモデルと互いに関連がある。例えば図 6.3 を見れば分かるように、充填パラメータが減少すれば平均曲率が大きくなる。充填パラメータを直接測定することは容易ではないが、曲げ弾性率などの物理量は光散乱や中性子散乱を用いて測定可能であり、両親媒性膜の柔らかさを特徴づけて物性と関連付けることができるため有用である。

6.8 高濃度で見られる相

両親媒性分子は、高濃度では**リोटロピック液晶 (lyotropic liquid crystal)** と呼ばれる秩序構造を形成する。接頭辞である「リオ (lyo-)」とはギリシア語で溶媒を意味する言葉で、温度制御により表れる「サーモトロピック液晶」とは違って溶媒の濃度を変化させた時に現れる液晶構造、という意味で用いられる。

水溶液中で両親媒性分子によって形成されるリोटロピック液晶の性質は、両親媒性分子の充填パラメータによって分子レベルから記述することができる。ここで、両親媒性分子の親水基頭部が疎水基尾部よりも大きい場合を考える。これは通常の両親媒性分子によく見られる状況であり、結果として現れる構造は**順構造**と呼ばれる。もし親水基と疎水基の断面積に大きな差があれば ($N_s < 1/3$) 球状ミセルとなり、断面積の間の差が小さければ円筒状ミセルになる。また親水基と疎水基の断面がほぼ等しければ、平板状に凝集して層状構造が安定になる。またある濃度ではサドル状の配列が安定になる場

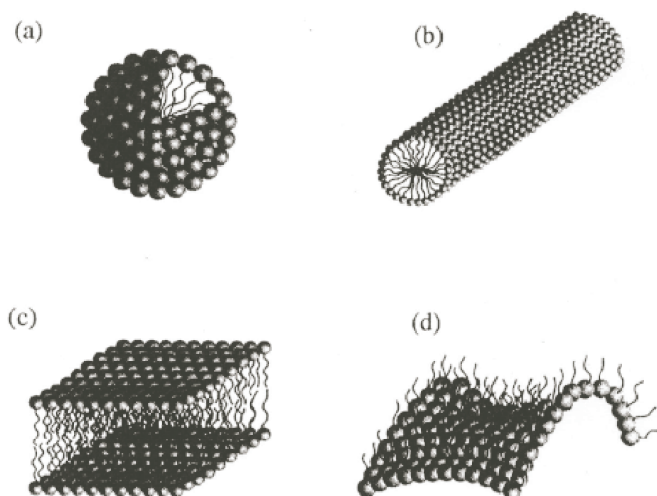


図 6.6: (a) 球状ミセル、(b) 円筒状ミセル、(c) 層状構造、(d) サドル状構造 (ハムレー「ソフトマター入門」図 4.24 より)

合もある。

両親媒性分子の濃度が小さな場合はミセルは液体分子のように分布して、長距離の並進秩序は存在しない。そのような構造を L_1 相と呼ぶ。しかしながら高濃度になるとミセルがキュービック状に充填する (I_1 相) ことにより空間を満たすことがある。キュービック相には図 6.7 に示した体心立方構造だけでなく、様々な構造がある。一方濃度の増加に従って、ミセルの形状が球状から円筒状に変化することがある。この場合円筒状ミセルは 6 回対称性を持ったヘキサゴナル相 (H_1 相) と呼ばれる順構造となる。二重層膜の構造は積み重なってラメラ相 (L_α 相) を形成する。更にサドル面を基礎とする場合には、ゼロでない平均曲率と負のガウス曲率で特徴づけられる双連結キュービック相となる。

両親媒性分子が形成する界面の平均曲率を増加させた時の連続的な相変化の様子を、理想化した相図として図 6.8 に示した。ここでは平均曲率と平均曲率の変化による相の挙動は、濃度のみに依存すると考える。図における斜線部分は 2 相共存領域を示す。両親媒性分子濃度の低い領域では順構造が観察され、濃度増加により L_1 から H_1 、そして L_α へと変化することが予想される。また L_1 と H_1 の間の領域と H_1 と L_α の間の領域には中間相が観察される。領域 a で観察される中間層はしばしばミセルキュービック相となり、領域 b では双連結構造や更に複雑な構造を取る。全体の両親媒性分子の量に対して溶媒の量が少なくなると、**逆構造**が好まれるようになる。最も一般的な逆構造は逆ヘキサゴナル相 (H_1I 相) であり、これは両親媒性分子が作る円筒状の水路が 6 回対称性を持つように積み重なっている。 L_2 相は逆ミセル構造

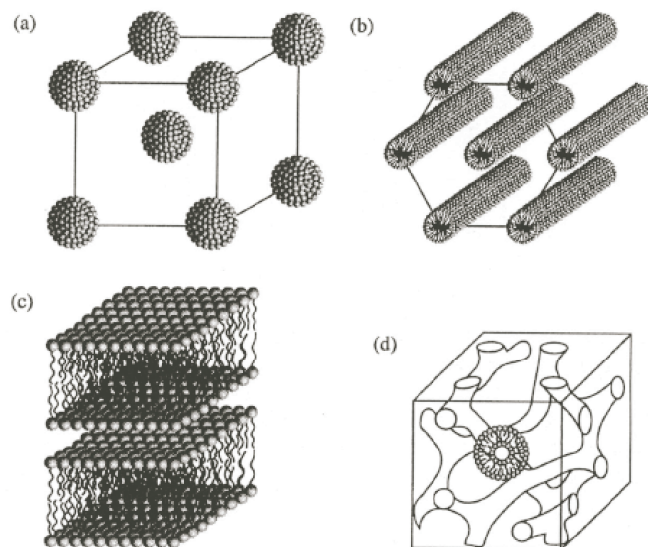


図 6.7: ミセルが作る高次構造。(a) キュービック相、(b) ヘキサゴナル相、(c) ラメラ相、(d) 双連結キュービック相 (ハムレー「ソフトマター入門」図 4.25 より)

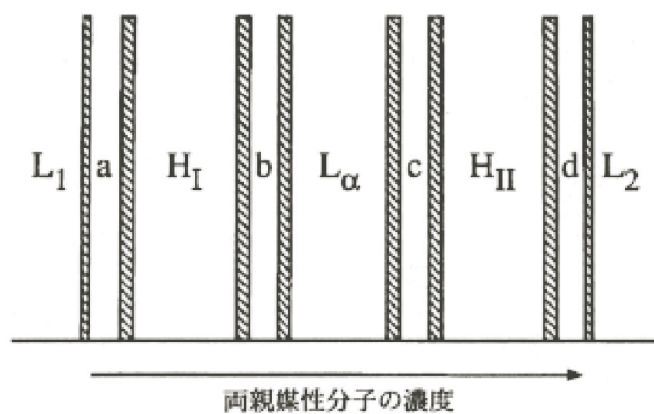


図 6.8: 両親媒性分子の濃度変化による構造の変化 (ハムレー「ソフトマター入門」図 4.26 より)

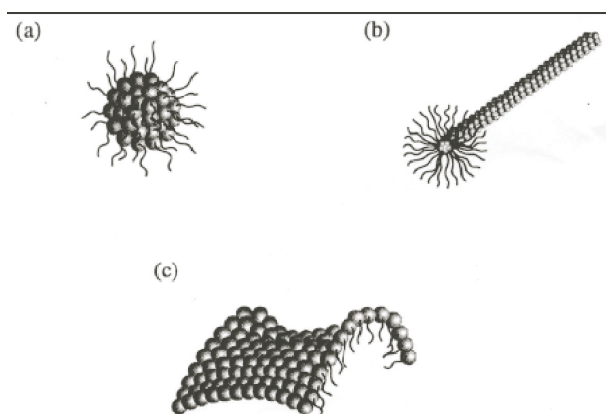


図 6.9: 逆凝集構造の例。(a) 球状逆ミセル、(b) 柱状逆ミセル、(c) サドル曲面（ハムレー「ソフトマター入門」図 4.27 より）

であり、領域 c は逆双連結相 (V_2)、領域 d は逆ミセルキュービック相 (I_2) である。

ここで示したような思考実験的な相図は、そのまま観測されることはなく相境界が垂直になることもほとんどない。しかしながら濃度による相構造の強い依存性と安定に存在する相の順序は、陽イオン性、陰イオン性双方の両親媒性分子の相挙動の第 1 次近似を与える。

両親媒性分子の相図に対して、温度もまた重要な役割を果たす。非イオン性両親媒性分子の場合には、親水基を形成するポリ酸化エチレンの溶解度が温度上昇により著しく減少するため、温度上昇に伴って親水性と疎水性の強さの比（これを**親水性・疎水性バランス**（hydrophile-lipophile balance = HLB と呼ぶ）が変化する。すなわち温度が上昇するに従って実質的に親水基が小さく、疎水基が大きくなるような振る舞いとなり、それに伴って構造も変化する。これに対してイオン性の両親媒性分子の場合は温度上昇に伴って親水基からの対イオンの解離が進行し、親水基頭部間の静電的な反発力が大きくなって（あるいは水に対する溶解度が上がって）実質的に親水基が大きくなる。すなわち非イオン性両親媒性分子とイオン性両親媒性分子の HLB は温度に対して逆の依存性をもち、相が現れる順番も逆になる。

第7章 液晶

異方性を持つ分子（メソゲン）によって形作られる液晶は、ディスプレイ等様々な場面で日常生活に応用されている。この液晶を特徴づける秩序変数は「方向」であり、これがあることによって液体でも固体でもない特徴的な性質が現れる。この章では、液晶の様々な構造と性質、そしてこれを物理学的にどのように取り扱うか、について紹介する。

7.1 液晶とは

液体から「液」を、結晶から「晶」を取って作られた言葉である「液晶」は、文字通り液体と結晶の中間的な性質を持つ状態である。これが初めて発見されたのは1888年のことで、オーストラリアの植物学者の Reinitzer が安息香酸コレステロールの融点を調べたところ固体が融解する温度である145℃と透明な液体になる温度である179℃の間に濁った液体になっている状態を見つけ、これを“Kristalline Flüssigkeiten”(=Liquid Crystal) と名付けた。そしてその後20世紀の初頭までに約250種類が見つかってそれなりに研究も進んでいたが、飛躍的に進み始めたのは1963年に Fergason がサーモグラフィを考案してからのことである。それからしばらくして RCA が液晶ディスプレイを発表し、1973年にはシャープが初めて小型電卓の表示用に使って商品化。その後パソコンを代表とする様々な表示機器に用いられるようになり、ついにテレビのブラウン管を駆逐して身の回りに溢れるようになった。

この液晶には「サーモトロピック液晶」と「リオトロピック液晶」の2種類に分類することができる。サーモトロピック液晶とは Reinitzer が発見したものと同様にある温度範囲で液晶性を示すもので、分子単体で液晶になる。一方リオトロピック液晶とはある濃度で液晶化するもので、溶媒に溶かすことが必要である。いずれの場合も液晶の分子は棒状や円板状などの異方性を持っていて、それらがある方向に揃うことによって液晶化する。実はリオトロピック液晶は前の章で説明した両親媒性分子と同じものであると言って良く、例えば水の中で両親媒性分子膜が二重膜を作ってラメラ構造を作っているような場合を考えれば良い。一方サーモトロピック液晶は、分子の種類やその並び方によって様々な相を取る。以下にその例を挙げる。

- ネマチック (N) 相 棒状の分子がある方向に揃っている相。分子の重心位置はランダムで、並進秩序はなく長距離配向秩序のみがある。(図

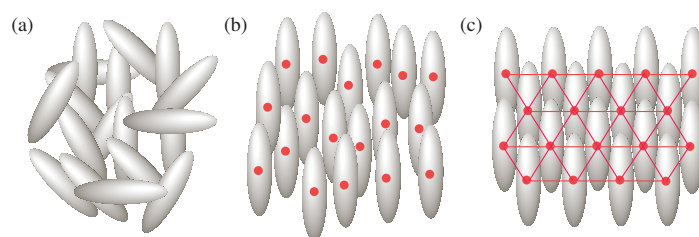


図 7.1: サーモトロピック液晶の温度による相転移の模式図。(a) は等方相で、重心も配向もランダム。(b) は液晶相で、重心位置はランダムだが配向は揃っている。(c) は結晶相で重心も配向も揃っている。

7.1 の (b)。

- スメクチック (Sm) 相 方向が揃っているだけでなく、分子が層状に並んでいる相。(図 7.2。) 層平面内では重心位置に秩序はなく液体的だが、分子の軸方向に沿った秩序がある。また分子の配向が層の積層方向に対して垂直なスメクチック A (Sm A) 相 (図 7.2(a)) の他に、配向が層に対して傾いているスメクチック C (Sm C) 相 (図 7.2(b)) や、その分子の配向方向がピッチ p で周期的に変化しているスメクチック C* (Sm C*) 相 (図 7.3(b)) など様々なバリエーションがある。
- カイラルネマチック (N*) 相 ネマチック相と同様に分子の重心位置に秩序はないが、分子の配向方向がある距離 d (ピッチ) で周期的に変化する。このピッチ p は 100nm から無限大を取りうる。また d が光の波長程度の時に可視光を散乱して色が付いて見える。 p が温度に敏感なことから、これを用いて thermotropic device (温度計) が作られる。(図 7.3(a)。)
- ディスコティック相とカラムナー相 ディスコティック相は円板状の分子が同じ方向を向いている相で、並進秩序がなく長距離配向秩序があるという点でネマチック相と同様である。(従ってネマチック D 相と呼ぶこともある。) カラムナー相は円板状の分子が積み重なって柱のようになっている相で、分子の積層方向に対して垂直な方向への秩序と配向秩序を持っている。(図 7.4。)

液晶は方向秩序を持っているため、マクロな性質にも異方性が現れる。例えば配向方向に平行方向の屈折率 n_{\parallel} と垂直方向の屈折率 n_{\perp} が違う場合には「複屈折」と呼ばれる現象が見られる。また電場や磁場を加えることによって分子に電気双極子モーメントや磁気双極子モーメントが誘起され、電場や磁場の方向に沿って配向する。更にガラス平面などに垂直に分子が揃う「ホメオトロピック配向」や、平行に分子が揃う「プレーナー配向」(ホモニアス配向)、などの力学的配向が起こる。液晶ディスプレイはこれらの性質を利用し

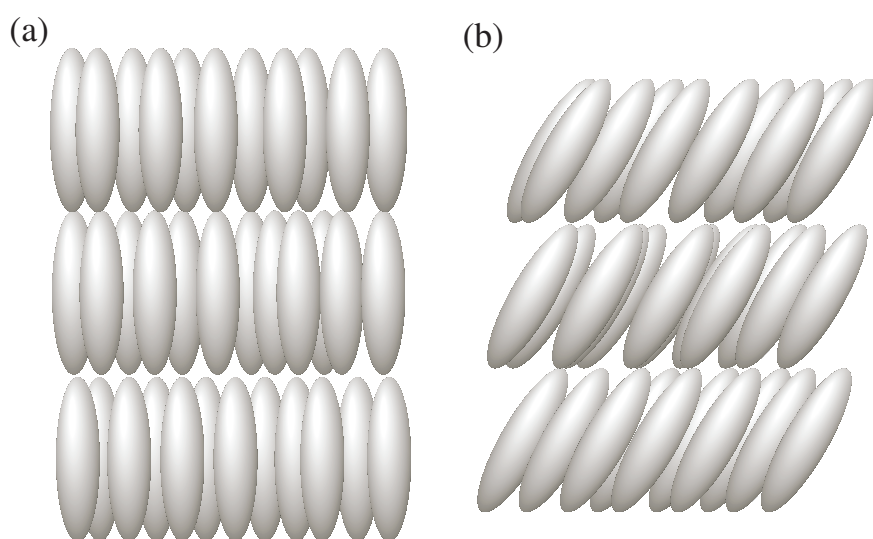


図 7.2: (a) スメクチック A 相。(b) スメクチック C 相。

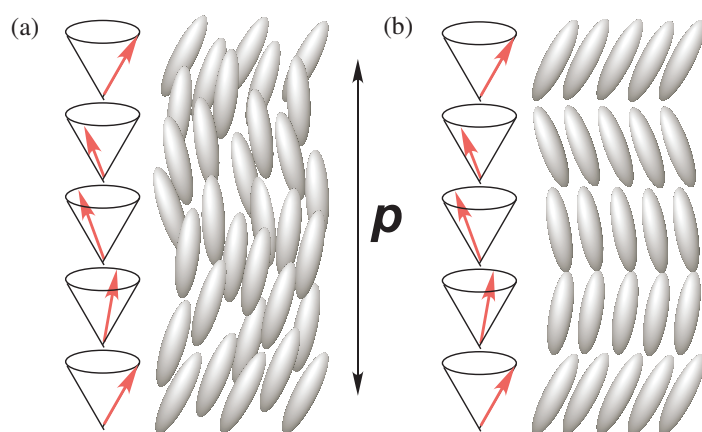


図 7.3: (a) カイラルネマチック相。(b) カイラルスメクチック相。

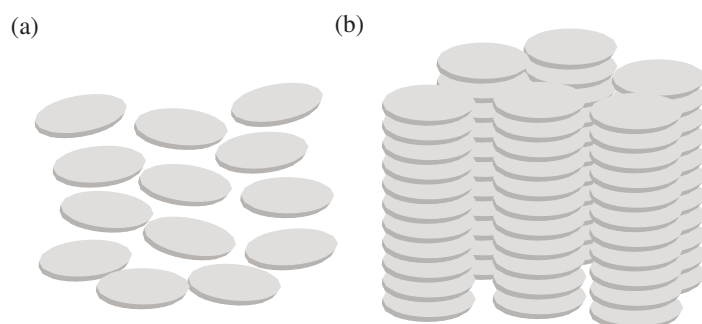


図 7.4: (a) ディスコティック相。(b) カラムナー相。

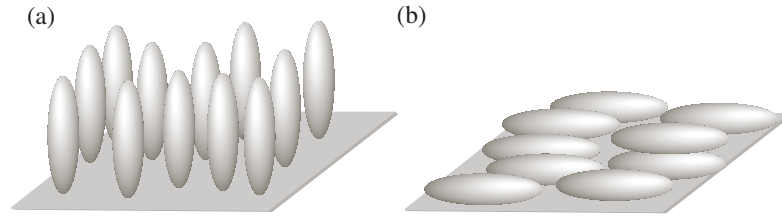


図 7.5: 基板に対する液晶分子の配向。(a) ホメオトロピック配向。(b) プレーナー（ホモジニアス）配向。

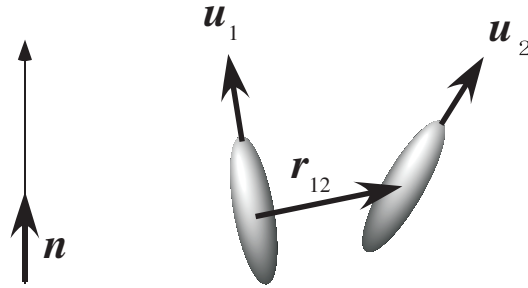


図 7.6: 配向ベクトル \mathbf{n} と分子の向きを表すベクトル $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ 。

て、電場の ON/OFF によって分子の配向方向を制御して光の透過率を制御している。

7.2 ネマチック相の秩序変数

ネマチック相の秩序は、分子の配向軸の方向を表す単位ベクトルである配向ベクトル \mathbf{n} によって表すことができる。

分子の向きを表す単位ベクトルを \mathbf{u} とする。単位球面上の面積要素を $d\mathbf{u}$ とし、 \mathbf{u} を中心とする $d\mathbf{u}$ の領域に分子を見出す確率を $\psi(\mathbf{u})d\mathbf{u}$ とする。この時 $\psi(\mathbf{u})$ を配向分布関数 (orientation distribution function) と呼ぶ。

$\psi(\mathbf{u})$ は

$$\int d\mathbf{u} \psi(\mathbf{u}) = 1 \quad (7.2.1)$$

となるように規格化されている。分子の向きが等方的（液体的）であれば \mathbf{u} は単位球面状に一様に分布しているので、

$$\psi(\mathbf{u}) = \frac{1}{4\pi} \quad (7.2.2)$$

一方ネマチック相では分子が配向しているので、単位球面上の \mathbf{u} の分布は \mathbf{n} の方向に偏っている。

ネマチック液晶では等方相（液体相）から温度を下げるとネマチック相に転移する。等方相とネマチック相の違いは配向分布関数が等方的か偏りがあるかの違いなので、例えば $P = \langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \rangle$ （ここで $\langle \dots \rangle$ は分布関数についての平均

$$\langle \dots \rangle = \int \dots \psi(\mathbf{u}) \quad (7.2.3)$$

である）を取ると、 \mathbf{u} を向く確率と $-\mathbf{u}$ を向く確率が等しいので、 $\langle \mathbf{n} \cdot \mathbf{u} \rangle = 0$ になってしまう。そこで $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle$ をとる。 \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 $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 = 1$ より、 $\langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{3}$ 。よって例えば \mathbf{n} を z 軸に取れば、等方相では

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle = \frac{1}{3} \quad (7.2.4)$$

となる。一方分子の向きが \mathbf{n} の方向に偏っている場合には $\langle u_z^2 \rangle > \frac{1}{3}$ なので $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle$ も $\frac{1}{3}$ よりも大きくなる。そこで次のパラメータを定義する。

$$S = \frac{3}{2} \left\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \quad (7.2.5)$$

等方相では $S = 0$ 。またすべての分子が \mathbf{n} の方向を向いた時には $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2 = 1$ となるので、ネマチック相では $S = 1$ 。すなわちこの S がネマチック相の秩序変数となる。

7.3 マイヤー・ザウペの理論

棒状分子の間の相互作用は、重心間ベクトル \mathbf{r}_{12} だけでなく分子の向きを表す単位ベクトル $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2$ にも依存する。よって2分子間の相互作用エネルギーは $w(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と書くことができる。分子には極性がないことから反転してもエネルギーは不変で、

$$w(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = w(\mathbf{r}_{12}, -\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = w(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, -\mathbf{u}_2) \quad (7.3.1)$$

ここで w は重心間の距離だけで決まる相互作用 w_i と、分子の方向による相互作用 w_a の和で書けるものとする。

$$w(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = w_i(r_{12}) + w_a(r_{12})(\mathbf{u}_1 \cdot \mathbf{u}_2)^2 \quad (7.3.2)$$

液体中で \mathbf{u} の方向を向いている分子に対して周りの分子が作る平均のポテンシャル場 $w_{mf}(\mathbf{u})$ は次のように書ける。

$$w_{mf}(\mathbf{u}) = \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{u}_2 w(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) g_2(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_2) \quad (7.3.3)$$

ここで $g_2(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_2)$ は、 \mathbf{r}_{12} の位置で \mathbf{u}_2 の方向を向いている分子の数密度である。 \mathbf{u}_2 の分布は、 \mathbf{r}_{12} によらないと仮定すると、配向分布関数 $\psi(\mathbf{u})$ を用いて

$$g_2(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{u}_2) = g_2(r_{12})\psi(\mathbf{u}_2) \quad (7.3.4)$$

となる。以上より、

$$\begin{aligned} w_{mf}(\mathbf{u}) &= \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{u}_2 w_i(r_{12}) g_2(r_{12}) \psi(\mathbf{u}_2) \\ &+ \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{u}_2 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_2)^2 w_a(r_{12}) g_2(r_{12}) \psi(\mathbf{u}_2) \end{aligned} \quad (7.3.5)$$

ここで第1項は \mathbf{u} によらない一定値であり液晶の相転移には関与しない。第2項で \mathbf{r}_{12} の積分を実行すると、

$$w_{mf}(\mathbf{u}) = \text{const} - U \int d\mathbf{u}_2 (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}_2)^2 \psi(\mathbf{u}_2) \quad (7.3.6)$$

$$U = - \int d\mathbf{r}_{12} w_a(r_{12}) g_2(r_{12}) \quad (7.3.7)$$

U は分子配向の相互作用を特徴づけるパラメータで、分子が液晶になるためには $U > 0$ でなければならない。(分子が平行になった時にエネルギーが下がるから。) 式 (7.3.7) の中で分子の向きはボルツマン分布に従っていると考えれば、

$$\psi(\mathbf{u}) = \frac{\exp(-\beta w_{mf}(\mathbf{u}))}{\int d\mathbf{u} \exp(-\beta w_{mf}(\mathbf{u}))} \left(\beta = \frac{1}{k_B T} \right) \quad (7.3.8)$$

\mathbf{u} の3つの成分を u_α , ($\alpha = x, y, z$) と書くと式 (7.3.6) は

$$\begin{aligned} w_{mf}(\mathbf{u}) &= -U \langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2 \rangle \\ &= -U u_\alpha u_\beta \langle u'_\alpha u'_\beta \rangle \end{aligned} \quad (7.3.9)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は $\psi(\mathbf{u}')$ についての平均。また \mathbf{u}_2 は改めて \mathbf{u}' と置き、定数項は省略している。 \mathbf{n} の方向を z 軸に選ぶと $\psi(\mathbf{u}')$ は z 軸まわりの軸対称性を持つので、 $\langle u_x'^2 \rangle = \langle u_y'^2 \rangle = \frac{1}{2}(1 - \langle u_z'^2 \rangle)$ 。これと式 (7.2.5) より得られる

$$S = \frac{3}{2} \left\langle u_z^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \quad (7.3.10)$$

を用いると

$$\langle u_z'^2 \rangle = \frac{1}{3}(2S + 1) \quad (7.3.11)$$

$$\langle u_x'^2 \rangle = \langle u_y'^2 \rangle = \frac{1}{3}(-S + 1) \quad (7.3.12)$$

$$\langle u_x' u_y' \rangle = \langle u_x' u_z' \rangle = \langle u_y' u_z' \rangle = 0 \quad (7.3.13)$$

式 (7.3.2)～(7.3.13) を式 (7.3.9) に代入すると、

$$\begin{aligned} w_{mf}(\mathbf{u}) &= -U \left[\frac{1}{3}(-S + 1)(u_x^2 + u_y^2) + \frac{1}{3}(2S + 1)u_z^2 \right] \\ &= -USu_z^2 + \text{const} \end{aligned} \quad (7.3.14)$$

(7.3.8) と (7.3.14) より $\psi(\mathbf{u})$ は、

$$\psi(\mathbf{u}) = \frac{\exp(\beta USu_z^2)}{\int d\mathbf{u} \exp(\beta USu_z^2)} \quad (7.3.15)$$

これを用いて式 (7.3.10) を書き換えると次の方程式が得られる。

$$S = \frac{3}{2} \frac{\int d\mathbf{u} \exp(\beta USu_z^2)(u_z^2 - \frac{1}{3})}{\int d\mathbf{u} \exp(\beta USu_z^2)} \quad (7.3.16)$$

簡単のために $t = u_z, x = \beta US$ と置くと式 (7.3.16) は次の方程式に書ける。

$$\frac{2k_B T}{3U} x = I(x) \quad (7.3.17)$$

$$I(x) = \frac{\int_0^1 dt e^{xt^2} (t^2 - \frac{1}{3})}{\int_0^1 dt e^{xt^2}} \quad (7.3.18)$$

この方程式はグラフを用いて解くことができる。 $y = I(x)$ のグラフと $y = (2k_B T/3U)x$ の交点 x が温度 T における秩序変数 S を与える。 $T > T_{c1}$ では $x = 0$ (すなわち $S = 0$: 等方相) のみが解となる。 $T = T_{c1}$ より下では

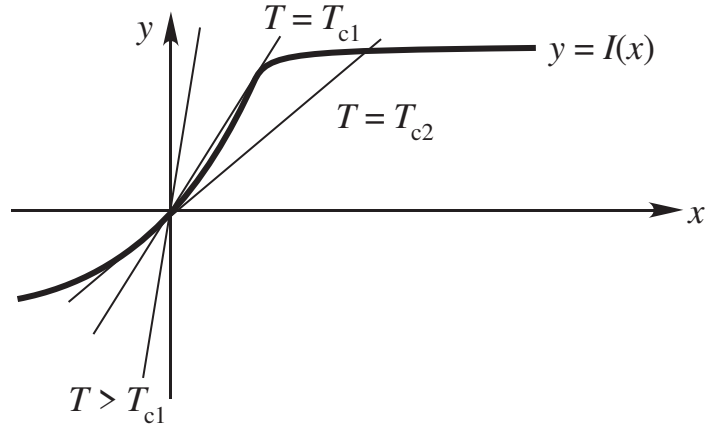


図 7.7: 式 (7.3) と式 (7.3.17) の関係。

$x = 0$ 以外に解が 2 つ現れ、温度が下がるに従って 1 つは増加、もう 1 つは減少する。小さな方の解は $T = T_{c2}$ で正から負に符号を変える。

$x \ll 1$ の時は $I(x)$ を級数展開して、

$$I(x) = \frac{4}{45}\chi \left(1 + \frac{2}{21}x + \cdots \right) \quad (7.3.19)$$

$T = T_{c2}$ では $y = (2k_B T/3U)x$ が $y = I(x)$ と接するので、 $2k_B T_{c2}/3U = 4/45$ となる。ゆえに

$$T_{c2} = \frac{2}{15} \frac{U}{k_B} \quad (7.3.20)$$

このようにして求めた秩序変数 S を温度の関数として表したのが図 7.8(a) である。この S は各温度における

$$\frac{\partial F}{\partial S} = 0 \quad (7.3.21)$$

の解である。 $T > T_{c1}$ では式 (7.3.21) を満たす解は $S = 0$ のみなので、 F は $S = 0$ で最小である。 $T < T_{c1}$ では式 (7.3) を満たす解は 3 つになるが、これは F が 2 つの極小（局所安定状態）と 1 つの極大（不安定状態）を持つことを意味する。従って $T = T_{c1}$ は 2 つの局所安定解があらわれ始める温度である。

ここから更に温度を下げると、 $T = T_{c2}$ で式 (7.3.21) を満たす解の 1 つが負になる。これに伴って $S = 0$ は極小から極大に替わる。ゆえに $T = T_{c2}$ は等方相が局所安定状態から不安定状態に転移する温度である。ネマチック相と等方相の転移温度を T_e とするとここは $S = 0$ と $S \neq 0$ における自由エネ

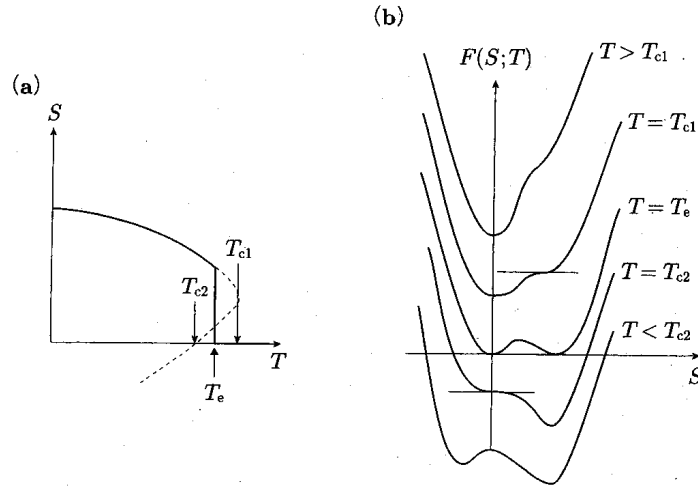


図 7.8: (a) 液晶の秩序変数 S の温度依存性。(b) 自由エネルギーを S の関数として表した時の温度による関数形の変化。 T_{c1} は局所安定な液晶相が現われる温度。 T_{c2} は等方相が不安定になる温度。(土井正男「ソフトマター物理学入門」第 5 章より)

ルギー F が等しくなる温度として定義できるので、 $T_{c2} < T_e < T_{c1}$ の関係がある。

7.4 連続体理論

秩序変数 S は分子間相互作用と温度によって決まるため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} は外場や試料の境界条件などにより決まるため、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。最低次の弾性エネルギー

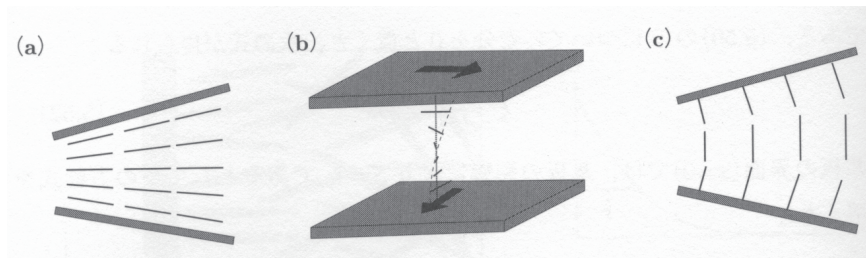


図 7.9: フランク弾性の式の各項に対応する配向ベクトルの空間変化。(a) 広がり (splay) $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$ 、(b) ねじれ (twist) $\nabla \times \mathbf{n} \neq 0$ 、(c) 曲がり (bend) $\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}) \neq 0$ 。(土井正男「ソフトマター物理学入門」第 5 章より)

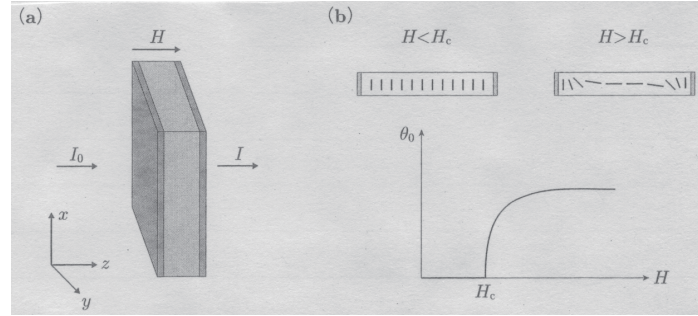


図 7.10: フレデリクス転移。(a) 液晶に磁場 H を加えて液晶層を通過する光の強さを制御する。(b) 配向ベクトルの空間変化。 $H < H_c$ では配向ベクトルは x 軸を向いたままだが、 $H > H_c$ では磁場方向を向くようになる。(土井正男「ソフトマター物理学入門」第5章より)

ギーは線形のパネを仮定すると空間変化の2乗に比例する。(例えばフックの法則では、 $f = -kx$, $E = \frac{1}{2}kx^2$ 。)

液晶の弾性エネルギーは次の形に書く事ができる。

$$f_{el} = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 \quad (7.4.1)$$

ここで K_1, K_2, K_3 は $[\text{J/m}]$ の単位を持つ定数で、フランク弾性定数 (Frank elastic constant) と呼ばれる。これらはそれぞれ "splay", "twist" "bend" の変形が起きた場合のエネルギー変化に対応する。

外場がある時はここに外場との相互作用項が加わる。例えば磁場 H に対しては、

$$f_H = -\frac{1}{2}\Delta x(\mathbf{H} \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} - \text{independent}) \quad (7.4.2)$$

ここで $\Delta x = \alpha_d n S_{eq}$ で、 α_d は分子長軸方向の帯磁率と短軸方向の帯磁率の差。また S_{eq} は S の平衡値である。

7.5 フレデリクス転移

2枚の平行基板に液晶が挟まれていて、基板上では液晶は x 軸方向を向いているものとする。この時 z 軸方向に磁場 H をかけた場合を考える。 \mathbf{n} は $x-z$ 面内にあり、その向きは z 座標のみに依存する、と仮定する。すると \mathbf{n} の各成分は、

$$n_z(z) = \cos \theta(z), n_y(z) = 0, n_x(z) = \sin \theta(z) \quad (7.5.1)$$

このとき、

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_z}{\partial z} = \frac{\partial n_z}{\partial z} = \cos \theta \frac{d\theta}{dz} \quad (7.5.2)$$

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{n} &= \left(\frac{\partial n_z}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial z}, \frac{\partial n_x}{\partial z} - \frac{\partial n_z}{\partial x}, \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) \\ &= \left(0, \frac{\partial n_x}{\partial z}, 0 \right) \\ &= \left(0, -\sin \theta \frac{d\theta}{dz}, 0 \right) \end{aligned} \quad (7.5.3)$$

これらを式 (7.4.1) と (7.4.2) に代入すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned} F_{tot} &= \int dz (f_{el} + f_H) \\ &= \int dz \left[\frac{1}{2} K_1 \cos^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2} K_3 \sin^2 \theta \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \Delta \chi H \sin^2 \theta \right] \end{aligned} \quad (7.5.4)$$

基板における境界条件は

$$\theta(0) = \theta(L) = 0 \quad (7.5.5)$$

この条件を考慮し、 F_{tot} を最小にする関数として次のように仮定する。

$$\theta(z) = \theta_0 \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right) \quad (7.5.6)$$

$\theta \ll 1$ であると仮定し、式 (7.5.6) を (7.5.4) に代入して θ_0 の最低次まで計算すると、

$$F_{tot} = \frac{1}{4} \left[\frac{K_1 \pi^2}{L} - \Delta \chi H^2 L \right] \theta_0^2 = \frac{1}{4} \Delta \chi L (H_c^2 - H^2) \theta_0^2 \quad (7.5.7)$$

ここで

$$H_c = \sqrt{\frac{K_1 \pi^2}{\Delta \chi L^2}} \quad (7.5.8)$$

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 (Fredericks transition) と呼び、液晶ディスプレイの表示の ON/OFF に用いられる。

第8章 コロイド

直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の固体や液体の粒子が気相や液相中に分散している「コロイド」は、メゾスケールの特徴的長さを持つ系としてソフトマターのモデル系としての役割を果たす。特に球状コロイドが粒子間相互作用の変化によってどのような秩序構造を作るかという問題や、ずり流動などの外場にどのように応答するかという問題などは、実験による理論の検証と言う意味で重要である。そこでこの章では、コロイド分散系の特徴とこれを扱うモデルについて説明する。

8.1 コロイド分散系

コロイドとは大きさが 1nm から $1\mu\text{m}$ 程度の固体や液体の微粒子（分散質）を、気体や液体（分散媒）の中に分散させたものである。表は様々なコロイド分散系の例で、気体と気体の組み合わせ以外ではどの組み合わせのコロイドも存在する。分散質を溶質、分散媒を溶媒と読み替えれば「溶液」と同じだが、分散質の大きさが溶質分子よりも大きいことから通常の溶液とは以下のような点で物性に違いがある。

- 相互作用の到達距離。

溶液の場合は溶質分子の大きさと同程度だが、コロイドの場合は粒子サイズよりも遥かに小さいことが多く「粒子表面間の力」と見なすことができる。

- 相互作用エネルギー

相互作用は主に van der Waals 力による。溶液の場合には $k_B T$ の数分の1程度で温度変化によって状態が変化するが、コロイドの場合は $k_B T$ の数十倍から数百倍になっていて温度変化によって凝集状態を変化させるのはほぼ不可能である。

- 平衡状態までの緩和時間

溶液の場合には比較的速く数分のオーダーの場合が多いが、コロイドの場合は一般に非常に長い。例えば一見安定に分散していても、長時間経つと凝集してしまうことがある。従ってコロイドの場合には平衡状態

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)

図 8.1: コロイドの分類

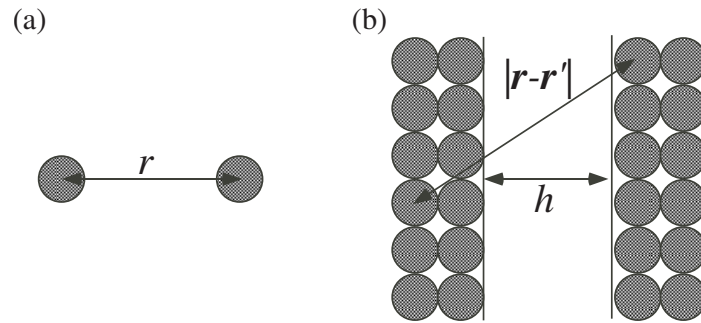


図 8.2: (a) 原子間に働く van der Waals 相互作用。(b) コロイド粒子間の van der Waals 相互作用。 h は粒子表面間の距離を表す

が問題になることは少なく、むしろ凝集機構とダイナミクスが興味の対象となる。

- 相分離

溶液の相分離は、温度などの条件を変えた場合のエントロピーあるいはエンタルピーの変化によって記述できる「相転移」であり、可逆的である。一方コロイドの相分離は分散状態から凝集状態への変化であり、いったん凝集してしまうと熱運動で分散状態に戻る、ということはほぼない。従ってコロイドの相分離は「相転移」よりもガラス転移に近い。

8.2 コロイド間に働く相互作用

コロイドとコロイドの間に働く相互作用は、物質中の電荷分布の揺らぎによって生じる van der Waals 力である。例えば図 8.2(a) のように距離 r だけ離れた 2 つの中性原子間に働く van der Waals ポテンシャルは、

$$U_{atom}(r) = -c \left(\frac{a_0}{r} \right)^6 \quad (8.2.1)$$

ここで a_0 は原子半径で、定数 c は $k_B T$ の数分の 1 程度の大きさである。

一方コロイド粒子間に働く van der Waals 力は、粒子の表面間に働く力であると考えることができる。2つのコロイド粒子の表面が h だけ離れて置かれているとすると、これらの間の相互作用エネルギーは全ての原子間に働く van der Waals 力の総和なので、

$$\begin{aligned} U_{particle}(h) &= - \int_{\mathbf{r}_1 \in V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbf{r}_2 \in V_2} d\mathbf{r}_2 n^2 \frac{c a_0^6}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} \\ &= - \int_{\mathbf{r}_1 \in V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbf{r}_2 \in V_2} d\mathbf{r}_2 \frac{A_H}{\pi |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} \end{aligned} \quad (8.2.2)$$

ここで n はコロイド粒子中の原子の数密度、 $A_H = \pi^2 n^2 c a_0^6$ はハマカー定数である。ここで $n \sim 1/a_0^3$ なので、 A_H は c と同程度になる。

コロイド粒子の大きさが粒子間距離よりも十分大きいとする。また簡単のため粒子の表面は面積 S の平行な平面であると考え。ここで $S \gg h^2$ であれば粒子間の相互作用エネルギーは S に比例するので、

$$U_{particle}(h) = -S w(h) \quad (8.2.3)$$

ここで $w(h)$ は単位面積当たりの相互作用エネルギーである。ここで、

$$w(h) = - \int_{\mathbf{r}_1 \in V_1} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathbf{r}_2 \in V_2} d\mathbf{r}_2 \frac{A_H}{\pi^2 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6} = - \frac{A_H}{12\pi h^2} \quad (8.2.4)$$

と計算できる。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 $S \simeq R h$ と見積もることができる（半径 R の球状粒子を深さ h で切った時の断面積）ので、

$$U_{particle} \simeq S w(h) \simeq -A_H \frac{R}{h} \quad (8.2.5)$$

すなわちコロイド粒子間に働く van der Waals 相互作用は、原子間に働く相互作用よりも 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。

以上のようにコロイド粒子間に働く van der Waals 相互作用は熱運動よりもずっと大きいので、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 (1) 表面電荷によるもの、(2) 高分子によるもの、などがある。

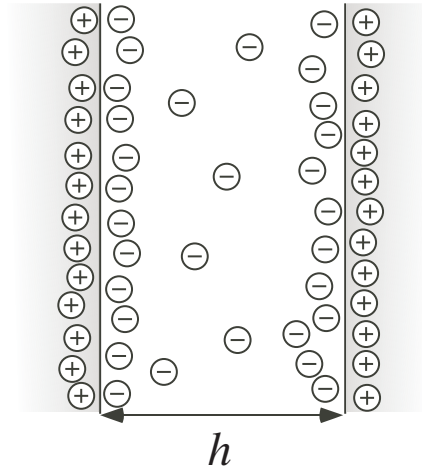


図 8.3: 水溶液中の帯電表面近くの電荷分布

8.2.1 表面電荷による分散の安定化

粒子表面に解離基を持たせると、水中で対イオンが解離してコロイド粒子が帯電する。この電荷による静電斥力が十分大きければ、van der Waals 力に打ち勝って凝集しないように制御できるが、対イオンによる遮蔽や浸透圧の効果等も考慮する必要もあって取り扱い簡単ではない。

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 $\psi(0) = \psi_s > 0$ だが、電位は表面から遠ざかるに従って減少する。

$$\psi(z) = \psi_s \exp(-\kappa z) \quad (8.2.6)$$

ここで $1/\kappa$ をデバイの遮蔽長と呼び、次の式で与えられる。

$$\kappa = \left(\frac{\sum_i n_i q_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (8.2.7)$$

ただし n_i は溶液中のイオン種 i の数密度、 q_i はイオン種 i の電荷、 ϵ は水の誘電率である。このデバイの遮蔽長はイオン濃度の増加に伴って減少する。例えば NaCl の場合、

1mM のとき $1/\kappa \sim 10 \text{ nm}$ ($M = \text{mol/l}$)

1M のとき $1/\kappa \sim 0.3 \text{ nm}$

のように見積もることができる。イオン濃度を上げると表面電荷が遮蔽され、表面電荷による相互作用エネルギー $w_{charge}(h)$ 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塩を加えるとコロイドの凝集が起こる。

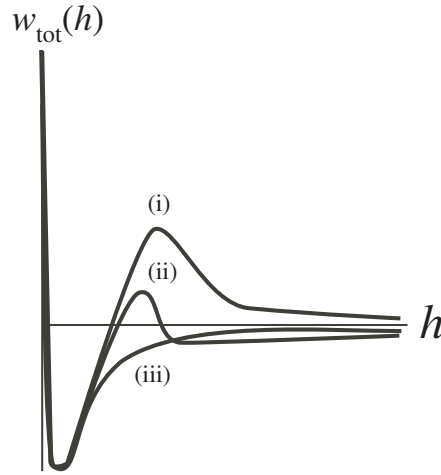


図 8.4: 帯電表面間に働く表面力に対する塩の効果。塩濃度が増大するにつれて、表面力ポテンシャルは (i)(ii)(iii) のように変化する

「DLVO 理論」によると荷電表面間のポテンシャルは van der Waals 力と静電反発力を加えて

$$w_{tot}(h) = w(h) + w_{charge}(h) \quad (8.2.8)$$

で与えられる。図 8.4 は塩濃度を変えた時の $w_{tot}(h)$ の様子で、 h が小さい時は van der Waals 力によりコロイド粒子は凝集する。塩濃度が小さい場合は、 $w_{charge}(h)$ の効果により (i) のように凝集を妨げるポテンシャル障壁が現われる。塩濃度を上げるとポテンシャルは (ii)(iii) のように変化して粒子の凝集が始まる。

8.2.2 高分子による分散の制御

高分子を用いて分散を制御する方法は、図 8.5 に示すように 3 種類の方法がある。(a) は「高分子修飾による分散の安定化」で、粒子の表面に溶媒との親和性の良い高分子を付けると、高分子は溶媒を取り込んで表面上に層を形成する。高分子層の厚み h_p (分子量、表面密度、溶媒との親和度などによって決まる) の 2 倍よりも近づけようとする、高分子層が圧縮に抗して斥力が生ずる。

(b) は (a) とは逆に高分子の表面吸着による凝集で、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。

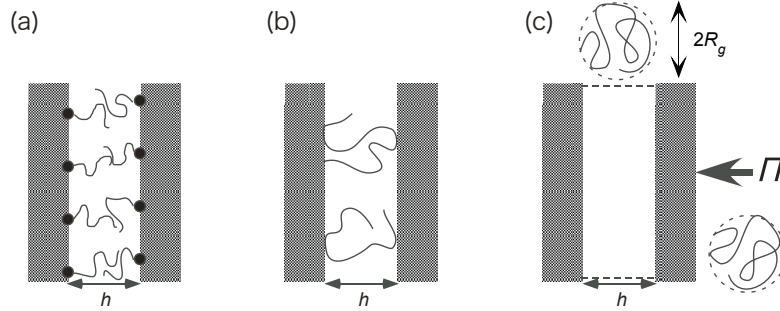


図 8.5: コロイドの分散と凝集に対する高分子の効果。(a) 溶媒と親和性の良い高分子の一端を表面に固定すると、表面が高分子に覆われて凝集を妨げる。(b) 表面に吸着性のある高分子を添加すると、表面の間に高分子のブリッジができて凝集が起こる。(c) 表面に吸着しない高分子を添加すると、枯渇効果により凝集が起きる

(c) は枯渇効果による凝集である。高分子が半径 R_g の球だとすると、平板間距離 $h < 2R_g$ になると高分子は中に入れなくなる。これは破線の部分に半透膜を貼った状況と同じであると考えられるので、この部分は浸透圧が $\Pi = n_p k_B T$ (n_p は単位体積中の高分子の数) だけ小さくなる。これは平板が圧力 Π で外側から押されているのと同じことであり、これによって粒子間に引力が生じてコロイドの凝集が起こる。表面が接近することによって高分子が存在できない領域（枯渇している領域）ができることになることから、この効果を**枯渇効果**と呼ぶ。

枯渇効果を表す表面相互作用エネルギーは

$$w_{dep}(h) = \begin{cases} 0 & (h > 2R_g) \\ n_p k_B T (h - 2R_g) & (h < 2R_g) \end{cases}$$

粒子が半径 R の球だとすると、「デリヤーギン近似」により粒子間ポテンシャルは次のように計算できる。

$$U_{dep}(h) = \pi R \int_h^\infty dx w(x) = \begin{cases} 0 & (h > 2R_g) \\ -\frac{1}{2} \pi R n_p k_B T (h - 2R_g)^2 & (h < 2R_g) \end{cases}$$