

ソフトな界面における一次および連続濡れ転移の発現機構の解明

岡山大学大学院自然科学研究科・教授 甲賀 研一郎

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

ソフト界面の濡れ転移は身近な現象であるが、未解明の基礎的課題を多く含む。本研究課題の目標は、標準的モデルにより濡れ転移の次数を決定する因子を明らかにすることであった。主な研究成果としては、三相共存系における濡れ転移の密度汎関数モデルの提案、それに基づく濡れ転移の大局的相図の構築、次数が連続的に変化する高次濡れ転移および無限次濡れ転移の出現条件の解明が挙げられる[1-4]。さらに当初目標範囲外の課題として、疎水性水和類似現象の熱力学的考察及び分子論的研究がなされた[5]。

2. 研究成果

2-1. ソフト界面の濡れ転移

液液界面・気液界面などのソフト界面における濡れ転移は多くの場合一次相転移として観測されるが、連続転移となる場合も報告されている。我々は濡れ転移の平均場密度汎関数モデルを研究し、一次転移から無限次転移までの多様な濡れ転移が生じることを指摘し、大局的相図を得た。2成分三相共存系の自由エネルギー汎関数を

$$\Psi = F[\rho_1, \rho_2; a, b] + \frac{1}{2} (|\nabla\rho_1(\mathbf{r})|^2 + |\nabla\rho_2(\mathbf{r})|^2)$$

とし、界面張力は、界面に対して垂直な座標 z による Ψ の積分を極小化することにより得る。そして2成分密度 ρ_1, ρ_2 と場の変数 a, b の関数である平均場過剰自由エネルギー F として

$$F = [(\rho_1 + 1)^2 + \rho_2^2] [(\rho_1 - 1)^2 + \rho_2^2] [(\rho_1/a)^2 + (\rho_2 - b)^2]$$

を選ぶ。三相 α, β, γ の密度 ($\alpha: \rho_1 = -1, \rho_2 = 0; \beta: \rho_1 = 0, \rho_2 = b; \gamma: \rho_1 = 1, \rho_2 = 0$) で F は極小値 0 をとり、それ以外で $F > 0$ である。 b は温度、化学ポテンシャルなどの熱力学的場の変数であり、 $b \rightarrow b_w$ で α/γ 界面を β が濡らす濡れ転移が起こる。 a は非等方性パラメータであり、 ρ_1, ρ_2 の値がバルクの濡れ相に漸近するときの空間的長さスケールの比に関連する。これまで、 b あるいはそれに相当する変数が濡れ転移を駆動する唯一の熱力学変数であり、 a は系に固有の定数と見なされてきた。本研究が注目し、明らかにした点は、非等方パラメータ a も熱力学変数と見なすことができ、 a, b 平面で状態変化を起こすことにより、多様な濡れ転移が現れるということである。図1は数値計算により得られた濡れ転移の相図である。

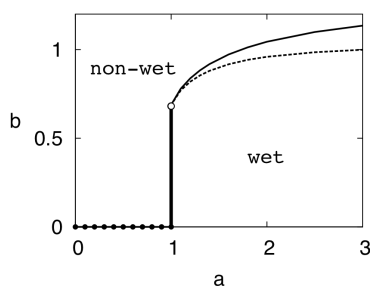


図1 濡れ転移の相図. $a > 1$ の実線は一次転移, $a = 1, b = 0.681$ の○で示した点は二次転移, $a < 1, b = 0$ の黒丸付き実線は連続的に次数が変化する連続転移, $a = 1$ の垂直な線分は $\exp[-C/(1-a)]$ 型の無限次転移を表す。

二つの長さスケールが存在するとき ($a \neq 1$), 濡れ転移の次数が変化することは以前から指摘されていたが[6], 無限次転移が相図の中心的位置に特異点としてではなく, 有限の範囲で存在することは本研究が明らかにした点である。

2-2. 解析解が得られる濡れ転移モデル

β 相近傍の F の等高線の形状が濡れ転移の挙動を支配していることに注目し, β 相における密度 $\rho_1=0, \rho_2=b$ のまわりで F を展開すると

$$F \simeq \frac{A}{2} [(\rho_1/a)^2 + (\rho_2 - b)^2]$$

となる。この F を用いて β 相近傍の濡れ界面と非濡れ界面の密度プロファイル $\rho_1(z), \rho_2(z)$ を計算し, ρ_1, ρ_2 面における濡れ軌道と非濡れ軌道を求めると,

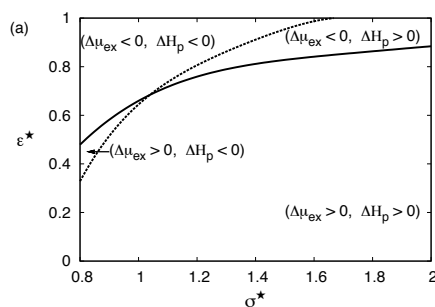
$$\text{Wet: } \rho_2 = b - A(b)|\rho_1|^a, \quad \text{Non-wet: } \rho_2 = b_0 - \frac{1}{2(b-b_0)}\rho_1^2$$

ここで b_0 は, β 相近傍の条件だけでは定まらない b の関数である (2-1 の数値計算では正確に定まる)。われわれはこれら二つの軌道が β 相近傍で交わり, 交点より先では非濡れ軌道は濡れ軌道と同一であるというモデルを提案した。このモデルは解析的に解くことができ, 2-1 の精密な数値計算が示唆する濡れ転移挙動の非等方パラメータ a 依存性と同一結果が得られる。さらに, 無限次濡れ転移点に近づく際の β 相の幅 L の発散挙動に関しても,

$$L \propto \frac{1}{1-a} \quad (a \rightarrow 1)$$

と代数的発散が示され, これは数値計算の結果と一致する。

2-3. 単純液体における「疎水性水和」



疎水効果は水溶液中におけるタンパク質や生体膜の安定性と機能に不可欠な因子であるとみなされている。疎水性の本質的特長は, 非極性溶質の水への溶解度が低いこと自体にあるのではなく, 温度上昇とともにその溶解度がさらに低くなることにある。われわれは Lennard-Jones 溶液についてそのような「疎水効果」はどのような条件で実現するのかという課題に取り組み, 圧力一定条件でも「疎水性水和」は可能である

が, 体積一定条件下では広いパラメータ領域でそれが実現することを見出した。図 2 は圧力一定条件における疎水効果類似溶媒和が出現する領域 ($\Delta\mu_{ex} > 0, \Delta H_p < 0$) とその他の領域を示す。体積一定条件下では広範なパラメータ領域で疎水性水和類似現象が起こる。

<参考文献>

- [1] K. Koga, J. O. Indekeu, and B. Widom, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 036101 (2010).
- [2] K. Koga, J. O. Indekeu, and B. Widom, *Faraday Discuss.*, **146**, 217-222 (2010).
- [3] J. O. Indekeu, K. Koga, and B. Widom, *J. Phys.: Condens. Matter*, accepted.
- [4] K. Koga, J. O. Indekeu, and B. Widom, *Mol. Phys.*, accepted.
- [5] M. Ishizaki, H. Tanaka, and K. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 2328-2334 (2011).
- [6] E. H. Hauge, *Phys. Rev. B* **33**, 3322 (1986).