

界面科学からみた数学への期待

花王 (株) 界面科学基礎研究センター

辻井 董 (Kaoru Tsujii)

1. 序論

化学の研究に携わる者にとって、数学は最も敬遠したくなる学問の一つである。かつて大学に入学する時、数学が苦手だからという理由で化学を選んだ研究者も多い。しかし、化学の研究途上において遭遇する種々の現象の中には、数学者の方々に興味を持って頂けそうなものも多いし、また化学の理論にしても数学者の協力があればもっと早く解決する問題もあろう。ところが通常の学会活動において化学者と数学者が親しく接触する機会はまず皆無といってよい。その意味で、今回の様な研究集会の意義は大変深く、化学を含めた先端の科学・技術と数学との接点における新しい学際的テーマの発生が期待される。花王が数理科学研究所を設立したのも正にこの目的のためであり、大学の先生方を初め、外部の先生方の御指導を迎ぎつつ、学際的テーマの発掘に努力していき

たいと念じている。

2. 界面科学から見た数学への期待

図1に界面科学分野の研究者である筆者が数学に期待する内容を表現しておいた。通常、化学の研究は実験主体で行われ、そこから得られた実験結果を礎に定性的理論(何が起きているのかの推定)を立てる。その理論が正しいかどうかの検証を行うために、更に実験を設計し組み立てる。この、実験→定性的理論→実験→……という過程をぐるぐる

廻すことによって、真実に近づいていくのが化学の研究であると言えよう。このプロセスの結果たどり着いた結論に対して、たまたま定量的解析のための方法論が確立されていたり、容易に解ける方程式で表現されること

が判明した時に限り

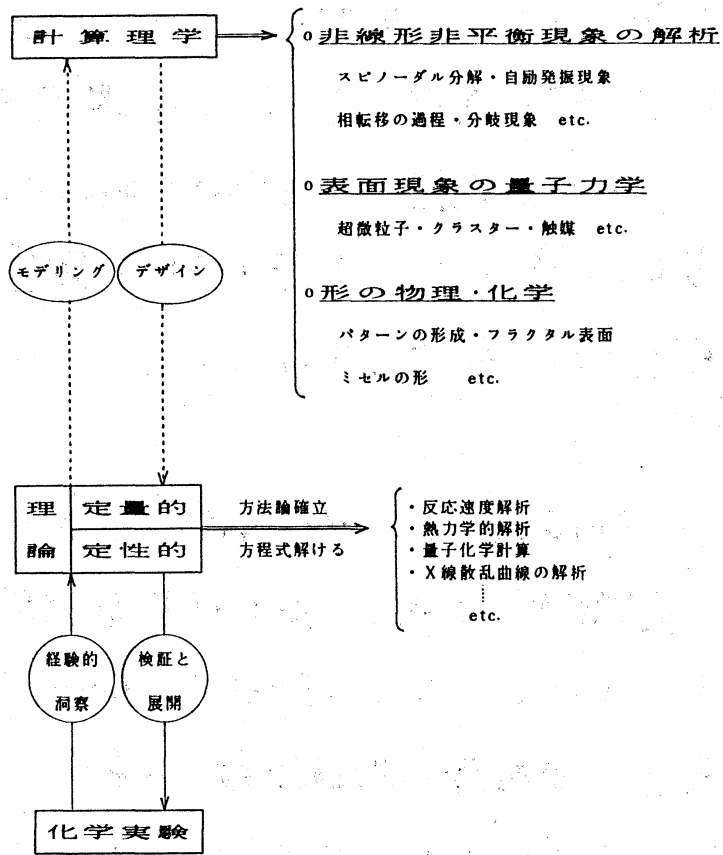


図1: 界面科学の研究と数学との関り

定量的理論に達する。よく行われるこの様な例としては、反応速度解析、熱力学的解析、量子化学計算等がある。

一方、日々の実験の途上において出会う現象の中には、上記の様な方法ではとても歯の立たない定量化の難しいもので、それでも非常に興味深いものも少くない。その様な現象としては、例えば i) 非線形非平衡現象、ii) 表面現象の量子力学、iii) 形の物理・化学等がある。これらの現象に対してはいずれも定量化のための方法論が確立されておらず、方法論を研究の主たる目的とする数学に期待されるところが大きい。これらの問題に対して、界面科学者と数学者が互に相手の言葉が理解し合えるまで議論すれば、必ずやおもしろいテーマが発掘されるものと私は信じている。本稿では、筆者らの研究の中から界面科学と数学の接点となる様な問題を取り上げ、紹介してみたい。

3. 超微粒子分散物の凍結によるパターン形成¹⁾

超微粒子は現在、新しい先端材料としての可能性が期待され、セラミックスや触媒等の分野で盛んに研究されている。最近、金属酸化物超微粒子の新しい合成法としてゾル/ゲル法と呼ばれる方法が注目されている。筆者らもアルミニウム酸化物であるベーマイト ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) の超微粒子を

ゾル/ゲル法によって合成し、そのコロイド化学的性質を調べている時、次の二つの興味ある現象を見出した。一つは光学異方性を示すゾルやゲルの出現であり、もう一つは上記のゾルやゲルを凍結した時に出来るパターン¹の形成である。特に後者は非線形非平衡過程の作る散逸構造と考えられ、大変興味深い研究対象である。

アルミニウムイソプロポキシドを水中で加水分解し、塩酸で解膠(多数の粒子が凝集して新たな粒子となっている時、本来の一個一個の粒子に戻すこと)すると殆んど透明で粘度の低いバーマイトゾル²が出来る。このゾル中に分散しているバーマイトの一次粒子(凝集していない本来の粒子)の大きさをX線回折ピークの半値幅と透過電子顕微鏡像から見積ると $6.0 \times 2.5 \times 4.0 \text{ nm}$ 程度の大きさを有する板状の超微粒子であることがわかった。この様な粒子が水中に分散したゾルに塩類を添加していくと、初めに流動複屈折という光学異方性を示す様になり、次にある塩濃度から急激に粘度が上昇し、遂にはゲルとなって流動性を失ってしまう。更に塩濃度が高くなると、再び粘度が下がると同時にこれまで透明もしくは半透明だったゾルやゲルが白濁した分散物となる。上述の塩による粘度変化の様子を図2に示した。図2からゾル領域とゲル領域及びゲル領域と凝集(白濁)分散領域の境界(

図中に実線で表示) を決めることができる。この境界を種々のベーマイト濃度で決定し作製した相図が図3である。図3には各領域の光学異方性について同時に示しておいた。図よりベーマイトの水分散物が示す複雑で興味深い現象を伺い知ることができよう。

ベーマイト超微粒子の示す上述の様な複雑な挙動をコロイド化学的に考察してみよう。まず、アルミニウムイソプロポキシドの加水分解によって出来た沈殿が塩酸によって解膠される理由から考えよう。加水分解によって出来たベーマイトの一次粒子は先述の様に数nmの超微粒子である。従って、初めに出来る沈殿は一次粒子が凝集したものである。この凝集した粒子が塩酸の添加によって一個一個バラバラになる理由は何であろうか？ それは一個一個の粒子が正の荷電を有する様になるからであると

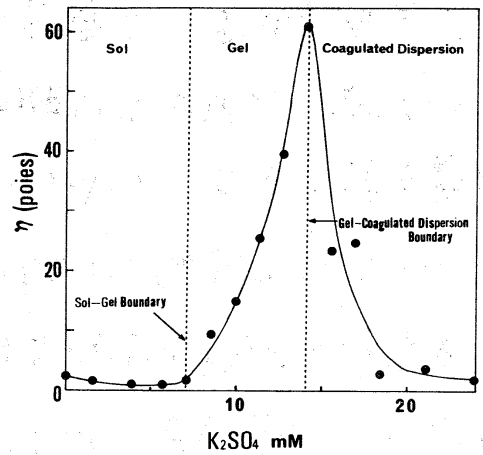


図2: ベーマイト (6wt%) 分散物の塩 (K_2SO_4) による粘度変化

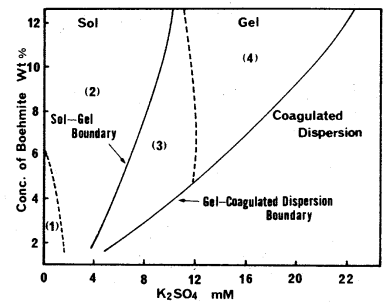


図3: ベーマイト分散物の塩による状態変化の相図

- (1) 光学異方性のないソル
- (2) 流動複屈折を示すソル
- (3) 流動複屈折を示すゲル
- (4) 流動なしで異方性を示すゲル

考えられている。塩酸が添加されると溶液中のプロトン(H^+)濃度が増加するので、 H^+ がベーマイト粒子に吸着し、粒子に荷電を与える。正の荷電を持った粒子は互に静電的に反撥し合い、凝集していた粒子が一個一個バラバラになると考えられている。実際、粒子の存在している ζ -ポテンシャル(粒子表面近傍における静電ポテンシャル)を測定してみると、塩酸添加後($pH \approx 4$)では $\sim +70 mV$ に達している。

さて、静電的反撥力によって一次粒子が一個一個バラバラになった透明な分散液に塩を添加していくと何が起こるであろうか? この問題は Derjarguin, Landau, Verwey, Overbeek によって解かれ、コロイド、界面科学の分野では彼らの頭文字を並べた DLVO の理論として広く知られている。²⁾ この理論によれば、粒子間にかかる静電反撥力は塩の添加によって遮蔽されて弱まる。従って塩濃度の増加によって粒子は再び凝集を始めるが、その凝集の仕方によって上述の複雑な挙動が起こるのではないかと予想される。一次粒子がバラバラに分散しているところへ塩が添加され、その濃度が次第に増加していくとまず表面積の小さな面同志の凝集が起こるであろうと考えられる。何故なら単位面積当たりの反撥力が同じである時、全反撥力の一番小さな面は表面積の一番小さな面だからである。この様な誤で、板状の形をした一次粒

子は塩の添加によつてまず端と端の凝集が起り、一次元的に成長した線状の凝集物が出るのではないかと予想される。そう考えるとゾルに流動複屈折という光学異方性の現象が出ることも説明がつく。次に塩濃度が高くなると線状に成長した粒子同志の凝集がところどころで起り、線状粒子がいたるところで架橋された網目構造が溶液中で出来るのではないかと考えられる。この網目構造は溶媒である水の流動を固定化してしまい、ゲルとなる。実際にこのゲルの少量を透過電子顕微鏡で観察すると図4の様子が得られる。確かに線状粒子とその架橋物らしいものが観察される。また線状の粒子の存在はゲルに力がかかると流動した時にその方向に粒子が並び光学異方性が出ることも説明する。更に塩濃度が高くなると、静電反撥力は完全に失われ、凝集は面に選択

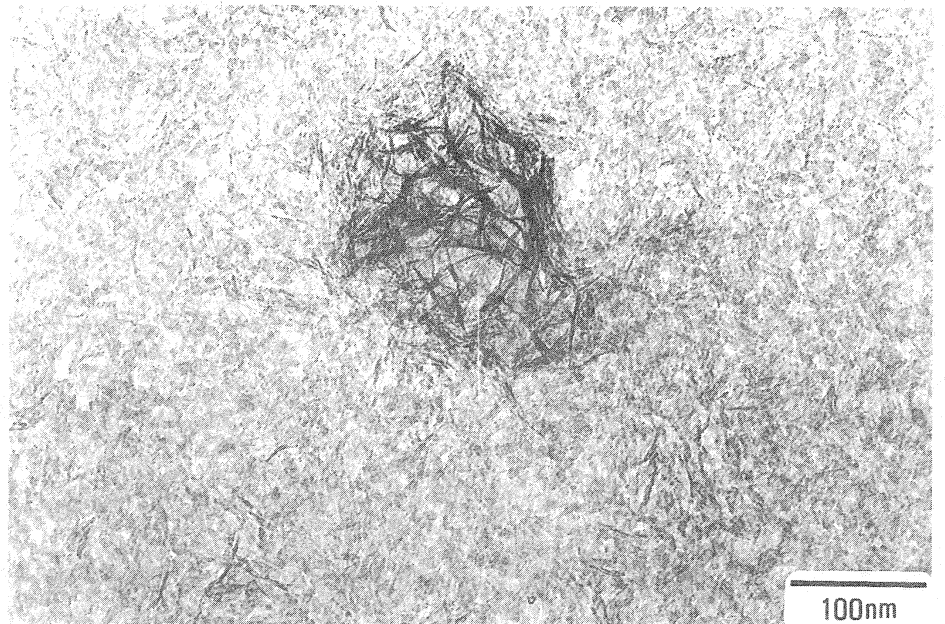


図4: ベーマイトゲルの電子顕微鏡像(透過型)
64mM HClで解膠, 13mM K₂SO₄添加

的ではなくなり、ランダムに凝集する結果白濁した沈殿を与える様になるものと考えられる。

図4にゲルの電子顕微鏡像を示したが、この像は電顕用メッシュ上でゲルを自然乾燥させて観察したものである。この像が真にゲル中における構造を反映しているとは信じずには次の点で我々は不満であった。一つは画面が全面網目構造になっていないこと、二つ目はゲルが乾燥していく過程で図4の構造が出来た可能性のあることである。そこでこれらの疑問に回答を与える目的で、ゲルを素早く凍結してその構造を調べる手法(凍結SEM)

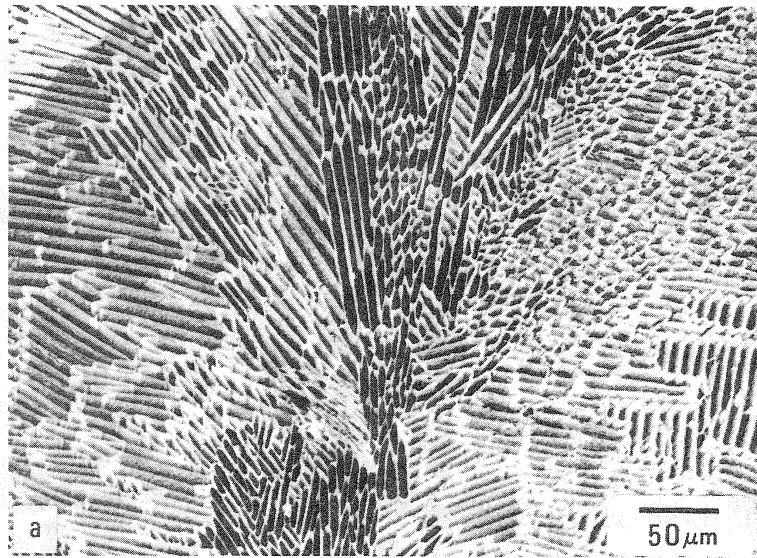


図5: ベーマイトゾル(a)及びゲル(b)の凍結によるパターン形成(6wt%)

を試みた。その結果、全く予期しなかった特異な構造を見出した。

図5に6wt%のゾルとゲルの凍結SEMの結果を示す。驚くべき程に規則的で美しいスリット状やハニカム状の構造が見られる。濃度の異なるゾルから得られた凍結SEMの像を図6に示す。濃度によって構造も壁の厚さも変化することがわかる。これらの構造はゲル中に存在していたものをそのまま反映しているのではないことは、非常に粘度の低い光学異方性のないゾルからでも同じ構造が得

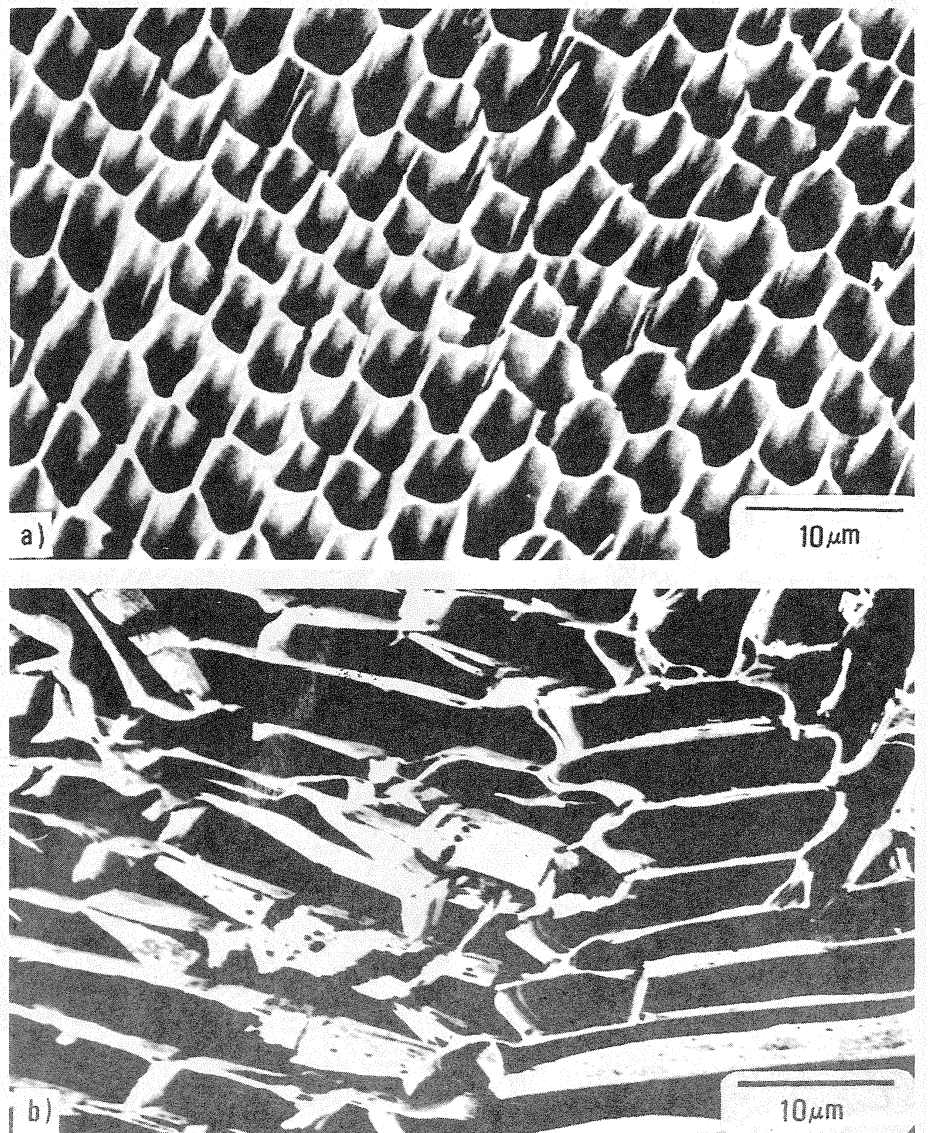


図6: ベーマイトゾルの凍結SEM像
a) 12wt% b) 1wt% ベーマイト

られることから理解できる。従ってこれらの構造は、ゾルやゲルが凍結していく過程で形成されたものと考えざるを得ない。超微粒子が均一に分散したゾルやその粒子が線状に連なり網目構造をとったゲルの中から、凍結によって氷が成長していく際、ベーマイト粒子は氷から排除(偏析)され、氷の結晶内に圧縮された結果、上述の構造の壁が形成されたものと推定される。スリット状もしくはハニカム状の構造を作っている壁が、ベーマイト超微粒子の一次粒子からどの様に組み立てられているかを、偏光顕微鏡、X線回折、小角X線散乱等から検討した結果、一次粒子が丁度レンガを積む様に(010)面を壁の面に平行に積み重ねられて出来ていることがわかった。水は氷になる時、体積を増加させる。その故に結晶内に偏析されたベーマイト粒子は強い圧力で押しつけられレンガ積み壁の様な構造をとるものと考えられる。

以上で特異なスリット状構造やハニカム状構造はゾルやゲルの凍結の過程で出来ること、構造を作る壁はベーマイトの一次粒子からレンガを積む様にして作られることが分った。しかしながら、図5や図6に見られる見事に規則的で美しいパターンが何故に凍結の過程で得られるのかは全く不明である。一般的に言えば、対流におけるベナールパターン、樹枝状結晶の成長パターン、ゲルの膨潤過程における皺状パタ

ー等と類似の現象であり、非線形非平衡過程の作る散逸構造の一種と考えられよう。最近の数学の進歩はこの非線形現象を取り扱える様になりつつあると聞いています。我々の直面しているこの凍結によるパターン形成の問題も、数学者の方々との共同研究によって新しい展開が見られるかもしれないと期待しています。

4. 二分子膜の発色液晶形成と重合挙動³⁻⁵⁾

色素分子が有している様な発色団を全く持っていないにもかかわらず、ある種の界面活性剤の1~2wt%の水溶液が発色するというおもしろい現象が最近見いだされた。この発色の原因について研究を進めた結果、界面科学分野における古典的な問題であるにもかかわらず、今尚研究課題たり得る非線形微分方程式 (Poisson - Boltzmann 方程式) に行き当たった。また分子内に重合基を有する界面活性剤でも同様の発色現象が見いだされたが⁵⁾、その発色状態での重合過程は二次元の自己排除ランダムウォークであると考えられた。典型的な界面科学の課題を数学との接点の問題として本節を取り挙げてみよう。

上記の界面活性剤溶液の発色現象には次の様な特徴がある。

i) 発色は狭い濃度領域で起こり、濃度の増加 (1wt% → 2wt%)

とともに色は赤→青と変化する。ii) 同じ溶液であっても見る方向によって色は異なる。iii) 超音波照射へ様な強い振動によって色は消失する。iv) 色にはきれいな光沢がある。これらの特徴は、これまでに見い出されている数種類の界面活性剤(混合系)すべてに共通する性質である。我々もこれまでに3種類の界面活性剤で発色現象を見い出してきた。本節ではそれらの中から、発色の原因となる溶液の構造決定の例をアルケニルコハク酸(ASA)³⁾で、また発色液晶中における重合挙動についてイタコン酸ドデシルグリセリル(DGEI)を使って説明したい。

図7にアルケニルコハク酸(ASA)水溶液の反射スペクトルを示す³⁾。これらの溶液へカラー写真を御覧頂けないのが残念である。ASA濃度の増加とともに赤→青と色が変化する様子を理解することが出来る。この発色の原因を知り上で、先述の溶液の諸特性は大いに参考になる。超音波

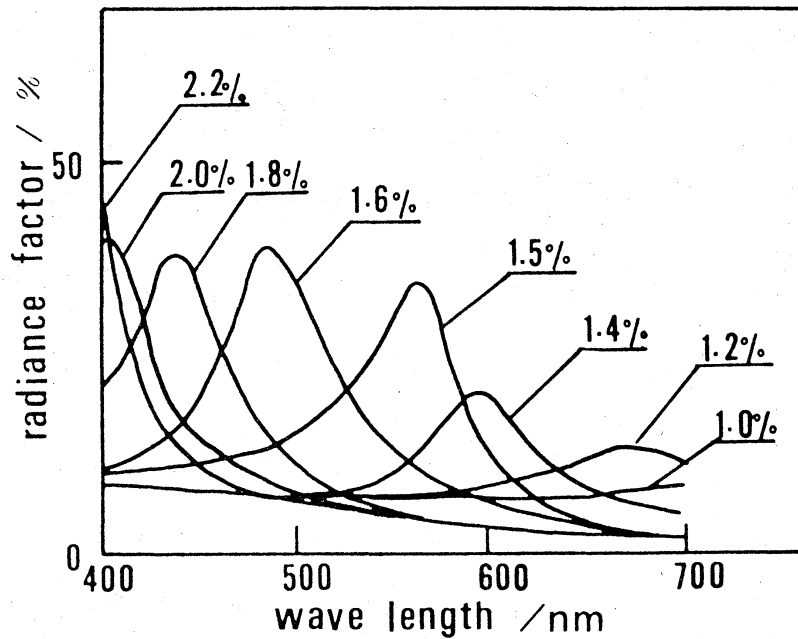


図7: アルケニルコハク酸水溶液の反射スペクトル

照射によって色が消える事実や見る方向によって色が変化する現象は、この発色が溶液中に存在する何らかの高次構造が光を回折した結果ではないかという推測を抱かせる。そこで光を回折する構造は何かを決めるために、窒素ガスレーザーを用いた紫外光(波長=337.1nm)回折の実験を行った。図8にその結果を示す。図の様に見事な回折像が得られ、溶液中に何らかの規則構造が存在しその回折によって発色していることが確認された。しかし残念なことに回折像は一次のピークしか与えず、それ故に構造の詳細を決めることが出来なかった。そこで高濃度領域の構造をX線小角散乱から決定し、稀薄な発色溶液の構造と同じであるかどうかを調べる作戦を採った。10wt%以上の濃度におけるASA水溶液の小角X線回折像は高次の回折ピークを与え、計算される面間隔は $1:1/2:1/3$ ……という関係にある。この結果、この溶液は平板状の膜が規則的に積み重なったラメラ型構造(液晶)であることが判明した。

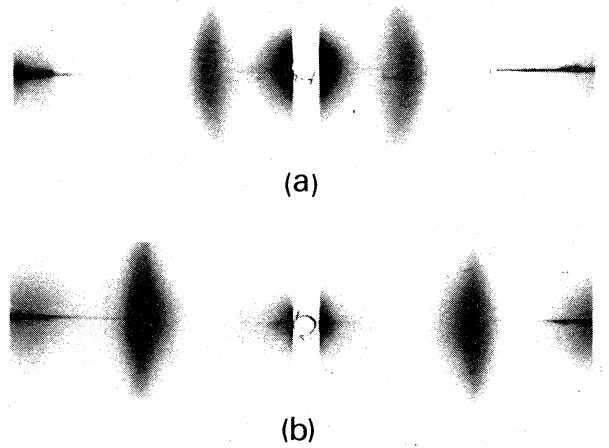


図8: ASA水溶液の紫外光回折
a) 1.2 wt% b) 1.8 wt%

高濃度領域におけるラメラ型液晶構造が低濃度の発色溶液

中においても維持されているかどうかを決定するために次の様なモデルを考えた。もし平板状の膜が作るラメラ構造が溶液全体を均一に満たしているとする、次の式が成り立つ。

$$d = \left[\left\{ (1-c) / c \right\} \times (\rho_1 / \rho_2) + 1 \right] \times d_1$$

ここで d は観測される面間隔、 d_1 は平板の厚さ、 c は重量百分率で表わした界面活性剤濃度、 ρ_1 と ρ_2 は各々界面活性剤層及び水層の密度である。高濃度側の X 線 (●)、低濃度側の紫外光回折 (○) 及び反射スペクトル極大 (○) から求めた面間隔 d と $(1-c)/c$ との関係プロットしたのが図 9 である。高濃度側も低濃度側も共に見事な直線となり、しかも同一の直線にのっている。この結果より、発色溶液相もラメラ型液晶構造であると結論される。またこの直線の切片から計算される膜厚 d_1 は 4.1 nm で、界面活性剤の二分子膜がラメラ構造を作る単位の平板膜であることがわかる。結論として得られた構造のモデルを図 10 に

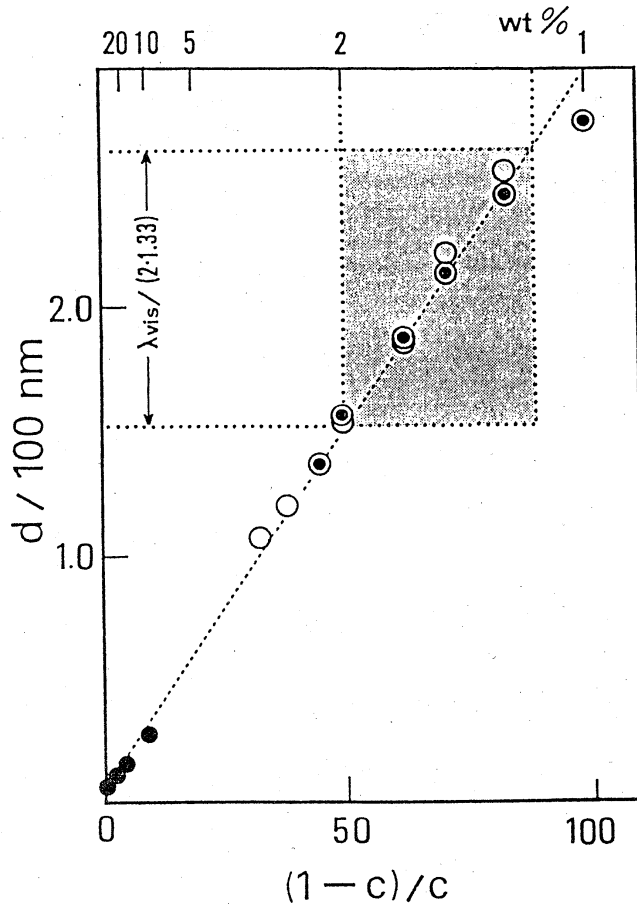


図 9: ASA 溶液の d 対 $(1-c)/c$ の関係

示した。厚さ4.1nmの二分子膜が自分の厚みの数十倍に当るサブミクロンの距離を隔てて周期的に並んでいる、それがASA染色溶液の構造である。サブミクロンに及ぶこの様な超長周期構造を安定化している相互作用は一体何なのかは大変興味ある問題である。筆者ら

が予備的に計算した結果では、二分子膜を構成している界面活性剤のうち0.5~1.0 mol%の分子が荷電を有しておれば、二分子膜間の静電反撥力はサブミクロンを隔てても十分大きい。実際この予備で知られている染色溶液を作る界面活性剤は必ずしも少量のイオン性界面活性剤を含んでいる。ASAの場合も水中で1%程度の解離が見られる。荷電を持った二分子膜が互に反撥し合い、溶液全体に均一に遠ざかろうとする結果、規則的なラメラ構造をとるのであろうというのが現時点における結論である。

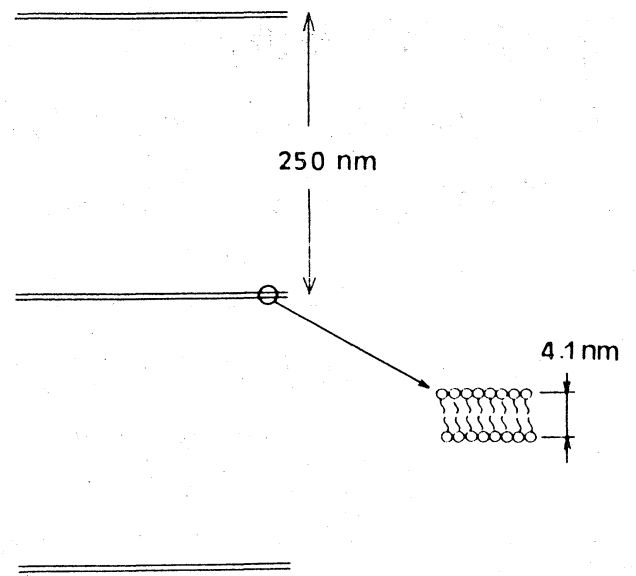


図10: 1.2wt% ASA水溶液の構造モデル

さて、二分子膜間の静電相互作用の計算には、Poisson-

Boltzmann 方程式と呼ばれる非線形微分方程式が基礎になっている。前節で述べた DLVO の理論もこの方程式に立脚して作られている。この方程式は作られてから既に 80 年になんなんとし、既にコロイド化学分野における古典と言えるものであるにもかかわらず、今尚研究の対象となり得る稀有な問題である。数学者の方々に興味を持って頂けたら、この問題の解決も早かろうと思えるので以下に紹介してみたい。

図 11 に今考えている系のモデル図を示した。ある平面が水中に浸っており、その面が荷電を有している。(図の場合正の荷電) その電荷に見合う量の対イオン (面とは反対符号を持ったイオン) とそれ以外に添加された塩が水溶液中に存在する。この場合に、面の位置から溶液側に向かって静電ポテンシ

ヤルとイオン分布がどの様に変化

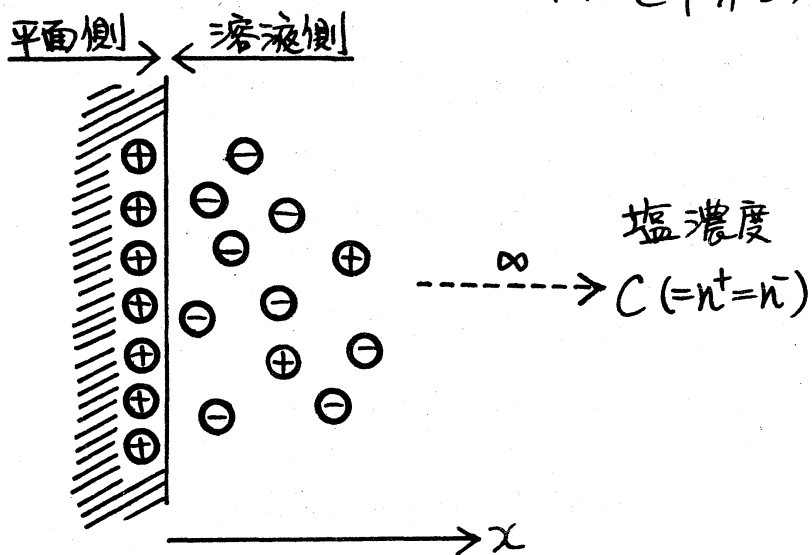


図 11: 荷電を有する平面近傍のイオン分布

するかどうかというのが問題である。この仮定の下では問題は一次元になるので、平面から x の距離における溶液中のポテンシヤル

とイオン濃度の関係を自己無撞着的に表わせばよい。まずイオンの分布は Boltzmann の分布則によって表わされ、(1)式と

$$n_i(x) = n_i \exp(-z_i e \psi / kT) \dots (1) \quad \text{なる。}$$

ここで $n_i(x)$ は x の位置における i 種イオンの濃度 (単位体積中の個数), n_i は同じイオンの無限の遠方における濃度, z_i はそのイオンの価数, e は電気素量, ψ はその位置におけるポテンシャル, k はボルツマン定数, T は絶対温度である。従って位置 x における電荷密度 (ρ) はその位置におけるイオン

$$\rho = \sum_i \{z_i n_i e \exp(-z_i e \psi / kT)\} \dots (2) \quad \text{の個数にそのイオンの持っている電荷を乗じて (2) 式となる。}$$

電荷密度とポテンシャルの由には Poisson の式が成り立つ。(3)式中の

$$d^2\psi / dx^2 = -4\pi\rho / \epsilon \dots (3) \quad \text{\(\epsilon\) は誘電率である。}$$

(2) 式と (3) 式から $z^+ - z^-$ 型の対称電解質に対して次の方程式 (Poisson - Boltzmann 方程式) が成立する。

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{8\pi n z e}{\epsilon}\right) \sinh \frac{z e \psi}{kT}}$$

平面に用する方程式である上記の式そのものは 1910 年代に厳密解が得られている。しかし、コロイドの研究に非常によく現われる球対称の Poisson - Boltzmann 方程式はまた厳密

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \left(\frac{8\pi n z e}{\epsilon}\right) \sinh \frac{z e \psi}{kT}}$$

解は得られておらず、我々は Debye-Hückel 近似と呼ばれる線形近似の式を使っている。線形近似の式は4の小さい系では問題なく使えるが、4の大きな系では不正確になることは言うまでもない。最近、二個の球を並べた時の Poisson-Boltzmann 方程式が反復法によって厳密に解かれた⁶⁾。球を二個並べることによって対称性を変えてしまったことが解ける様になった理由であろう。上記の論文が1986年に発表されていることとみても、この問題が古くて新しい問題であることが御理解頂けるであろう。

以上は水溶液中に対イオン以外の塩が共存する系についての議論であった。しかしコロイドの現象の中には添加塩のない系も多くある。塩のない場合には(1)式の $\mu_i = 0$ となってしまう方程式が作れない。この問題もコロイド化学の重要な課題である。この場合、一枚だけの平面をもつては解けないので、二枚の平面を考え、その中央におけるポテンシャル及びポテンシャルの勾配を0にとることによって解いている⁷⁾。この問題が解かれたのも1978年のことであり Poisson-Boltzmann 方程式は今でも立派な研究対象であることがわかるであろう。

最後の話題に移ろう。⁵⁾ 分子内に重合基を持ったイタコン酸

ルドテシルグリセリル (DGI) は少量のイオン性界面活性剤の共存下でやはり発色溶液を形成する。DGI 溶液のラメラの規則性は非常に良く、それ故に反射スペクトルが赤外領域まではっきり現われると同時に、三次の回折像に相当する反射まで観測することができる。さて、この様に発色しているモノマー溶液を重合すると何が起こるのであろうか？ 図12は2.6wt%のDGI (モノマー溶液は紫外領域に反射極大を持つ) 溶液を過酸化水素を開始剤として重合した時の反射スペクトルの変化である。重合の進行とともにスペクトルは長波長側へ移動し、色は赤へ変移を示す。これは重合によって、二分子膜表面におけるDGI分子間の距離が小さくなり、分子占有面積が小さくなった結果、二分子膜の面積が縮んだ分だけ膜間距離が広がるためであると考えられる。この様子をモデル的に示したのが図13である。DGIの単独重合においては重合率が80%を越えればポリマーが沈殿してくることが多い。そこで重合後ゲル化して固める目的で、アクリルアミド及びメチレンビスアクリルアミドとの共存下で発色

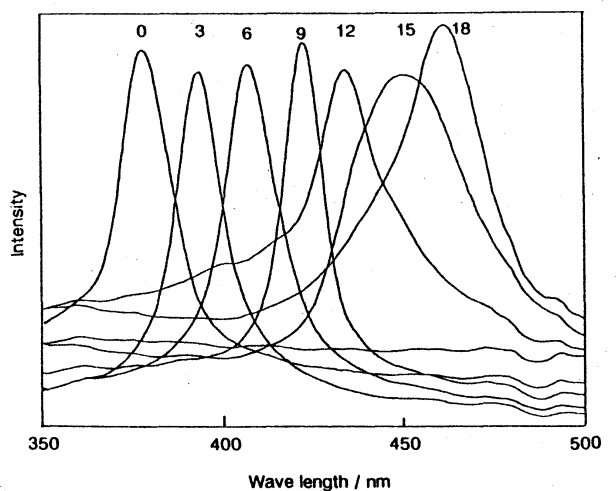


図12: DGI水溶液の重合による反射スペクトル変化 (数字は重合開始後の分)

溶液を作り、同様に重合を行った。この場合も赤方変移が観測されるとともにスペクトルの広巾化が起こるが、一応金属光沢のある発色状態を保持したままゲルとして固定化することが出来た。

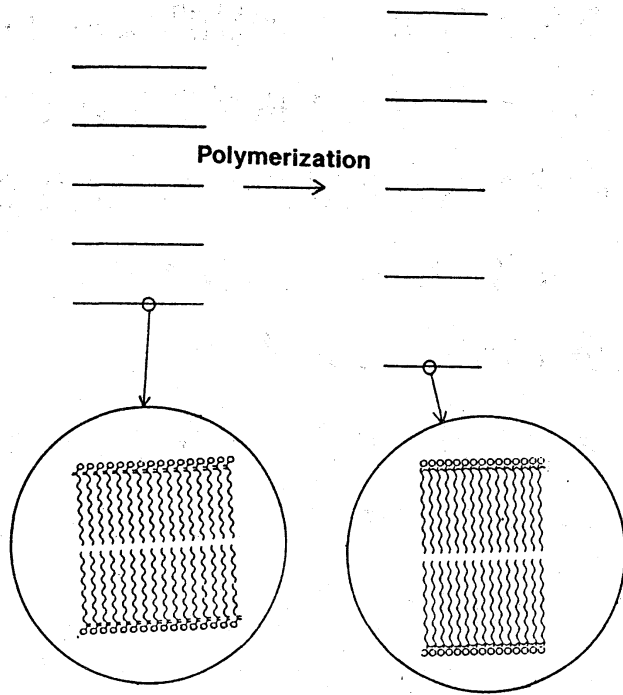


図13 : DGIの重合による赤方変移を説明する図

さて、二分子膜中における重合過程を考えてみると、これまでの溶液重合セバブル重合とは全く異なる像が浮かび上がってくる。図14にその様子を模式的に示した。図14は二分子膜の表面におけるDGI分子の重合挙動を描いたものである。溶液重合と異なりモノマー分子はそれほど激しく動きまわれないこと、一度重合した分子は当然のことながら次にラジカルが来ても重合できないこと

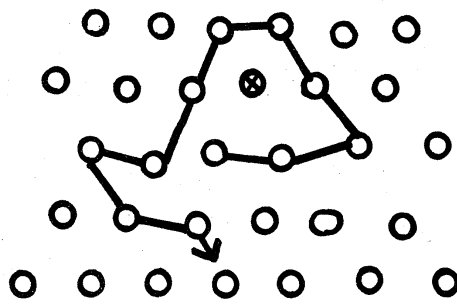


図14 : 二分子膜中における重合過程(二次元自己排除ランダムウォーク)

とを考えると、この過程はかなり正確に二次元自己排除ランダムウォークで表現できるのではないかと予想される。二分子膜中における重合では一度重合されずに取り残されたモノマー分子(図14中に \otimes で示した)が改めて重合されることは困難である。この様に考えると、二分子膜中における重合の重合率(何%の分子が重合されるか)や重合度(どれだけ長い分子ができるか)の予測に二次元自己排除ランダムウォークの理論は大変有効である様に思える。数学者の方々に興味を持って頂ければ幸いである。

5. 文献

- 1) J. Fukasawa and K. Tsujii, *J. Colloid Interface Sci.*, 125 (1), 155 (1988)
- 2) 例之ば, E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, "Theory of the Stability of dyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, 1948
- 3) N. Satoh and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, 91, 6629 (1987)
- 4) 佐藤直紀, 辻井 薫, *Polymer Prep.*, 36 (7), 2183 (1987)
- 5) 辻井, 石井, 由藤, 佐藤, *Polymer Prep.*, 37 (10), 3306 (1988)
- 6) E. Barouch & S. Kulkarni, *J. Colloid Interface Sci.*, 112 (2), 396 (1986)
- 7) S. Engström & H. Wennerström, *J. Phys. Chem.*, 82, 2711 (1978)