

低次元ソフトマターの普遍性



好村 滋行

1. ソフトマターとは

ソフトマターとは、高分子、液晶、両親媒性分子、コロイド、エマルション、生体物質、ガラス、粉流体などの物質群に対する総称である¹⁻³⁾。これらの物質に共通する性質は文字通り「柔らかい」ことであり、固体と液体の中間的な性質を示すが、そのような特徴はなぜ生まれるのであろうか。

ソフトマターは一般にその構成分子が大きいため、 $10\sim 1000\text{ nm}$ 程度の中間スケールの内部構造を自発的に形成するという特徴がある。例えば、高分子溶液中の高分子鎖のフローリー半径、コロイド粒子や脂質二重膜ベシクル、マイクロエマルションのドロプレットの大きさなどは、すべて数十から数百ナノメートル程度である。エアロゾル中の泡の大きさや、ブロックコポリマーのマイクロ相分離構造のスケールも同様である。

一般に、物質の内部構造の長さスケールを L とすると、その（エントロピー的な）剛性率はおよそ $G \sim k_B T / L^3$ で与えられる。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。通常の固体の場合、 L として典型的な原子間距離を選ぶと、 G の値はおよそ $10^{10}\sim 10^{11}\text{ Pa}$ 程度となる。それに対して、例えばコロイド粒子が周期的に配置しているコロイド結晶の場合、粒子間の距離 L は原子サイズよりもはるかに大きいため、 G は $1\sim 100\text{ Pa}$ と圧倒的に小さくなる。そのため、ソフトマターは力学的に柔らかい応答を示す。

ソフトマターにおける中間スケールの内部構造の存在は、その動的性質にも大きな影響を及ぼす。例えば、粒子間距離を拡散するのに要する時間を、ある物質の特徴的な時間 τ と見なすと、粒子の拡散定数を D として $\tau \sim L^2/D$ となる。単純液体では $\tau \sim 10^{-12}\text{ s}$ なので運動が瞬時に緩和してしまいが、コロイド結晶では τ が $10^{-3}\sim 1\text{ s}$ となり、他のソフトマターと同様に、非常にゆっくりとしたダイナミクスを示す。言い換えると、ソフトマターは小さな外場で大きな構造変化を示す非線形性と、遅いダイナミクスにともなう非平衡性を兼ね備えている。このため、ソフトマターは材料としての重要性のみならず、非線形・非平衡物理学における恰好の研究対象と考えられている。

新しい物質科学としてのソフトマター研究は、物理、化学、生物、工学などにまたがる学際領域研究として位置づけられる。また、すべての生物はソフトマターで構成されているため、生命現象を物質科学の立場から解明する上で、ソフトマターの理解はこれまで以上に重要になっている。近年では、自発的に運動する要素から構成される非平衡系、すなわちアクティブマターに関する研究が進展しており、そこでもソフトマターの知見が多く使われている。

2. ソフトマターの歴史

歴史を紐解いてみると、ソフトマターの源流は

150年近く前のイギリスの化学者グラハムが提唱した「コロイド」に辿り着く。彼は固体でも液体でもない、もしくはその両方の性質を兼ね備えた物質を「コロイド」(膠質)と呼び、「クリスタロイド」(結晶質)と区別した。その後、コロイドの研究は主に化学の一分野として発展し、例えばドイツの化学者シュタウディングーは高分子の概念に到達する。

一方、20世紀の物理学は量子力学の発見とともに幕をあけ、それを基礎にした固体物理学が飛躍的に発展して、人類の生活様式を一変させてしまった。そのような流れの中で、現在ソフトマターと呼ばれる物質は、実験的にも理論的にも取扱いが難しい対象であると見なされていた。しかし、1970年代に相転移における臨界現象が本質的に解明されたことにより、物理学者は「普遍性」や「スケーリング」などの新しい物質観を獲得することになる。フランスの物理学者ド・ジャンは相転移の理論で培われた新しい視点で高分子や液晶を捉え直し、これらの物質にも美しい性質や法則性が隠れていることを明らかにした。この業績が評価されて、彼は1991年にノーベル物理学賞を受賞する。ちなみに、ド・ジャンのノーベル賞講演のタイトルは「ソフトマター」であった。

ド・ジャンの研究スタイルに触発された多くの物理学者は、必ずしも高分子や液晶などを個別に研究するのではなく、むしろソフトマターと呼ばれる物質群に共通する普遍的な性質を探究してきた。ソフトマター物理とは、150年前にグラハムが着目した「コロイド」の中に普遍性を見出そうとする試みであるとも言える。もちろん個々の物理学者の研究態度がすべて同じであったわけではないが、過去30年のソフトマター物理は、このような背景のもとで世界的に発展を続けてきた。

以下では1次元の高分子と2次元の膜面に着目して、低次元ソフトマターの統計力学とその普遍性の本質について述べる。そのため、ソフトマター全体の解説ではない。また、ソフトマターのダイナミクスは重要であるが、ここではその熱平衡状態の性質を中心に話を進める。

3. 高分子の普遍性

上で述べたように、ソフトマター物理は臨界現象やくりこみ理論の影響を強く受けており、スケーリングと呼ばれる議論がしばしば用いられる。最初に、ド・ジャンが提唱した高分子のスケーリング理論を概観しておこう^{4,5)}。

高分子(ポリマー)はモノマーと呼ばれる繰り返し単位を化学的に重合させた細長い紐状の巨大分子である。モノマーの大きさを b 、モノマー数(重合度)を N とすると、熱平衡状態における高分子鎖の広がりを表す慣性半径 R は、 N が十分に大きいときに次のように振舞う。

$$R = CbN^\nu. \quad (1)$$

ここで、 C は無次元の比例係数、 ν は1以下のフローリー指数であり、臨界現象における臨界指数に対応する。

異なるモノマー間の排除体積相互作用を考慮しない場合、高分子を理想鎖として扱うことが可能であり、鎖に沿って近い位置にあるモノマー間に働く近距離相互作用のみを考える。 N が十分大きければ、高分子鎖の全体的な統計的性質は相互作用の詳細によらない。これが高分子の普遍性である。理想鎖のモデルはランダムウォークのモデルと等価であるため、 N をランダムウォークのステップ数と対応させることができ、 $\nu = 1/2$ となる。

理想鎖のモデルでは、鎖に沿って離れたモノマーは互いに重なることもあり得る。しかし、実際のモノマーには排除体積があるため、モノマーどうしは重なることはできない。排除体積効果を考慮した高分子は排除体積鎖と呼ばれ、自己回避の条件付きランダムウォークのモデルに対応する。排除体積相互作用のように、鎖に沿った距離とは無関係に、空間的な距離によって決まる相互作用を一般に遠距離相互作用という。

排除体積鎖の慣性半径も式(1)のスケーリング則に従うが、指数 ν の値は理想鎖の $1/2$ より大きくなり、フローリーの平均場理論では $\nu = 3/5$ 、計算機シミュレーションでは $\nu \approx 0.588$ と見積も

られている。大切なことは、これらの指数が排除体積相互作用の有無のみによって決まる普遍性を示すことである。ソフトマター物理ではしばしば普遍的な指数の値に注目し、現象の背後に存在する物理的なメカニズムを抽出しようとする。

一方、高分子の分子種による個性の違いは式(1)の係数 C に反映される。このように、普遍性を反映する指数 ν と、多様性を反映する係数 C は車の両輪の関係にあり、両者が解明されて初めて物性の全体像が明らかになる。そのため、前者に注目する研究者と後者を大切にする研究者が互いに協力することが、物質科学の発展において大切である。

排除体積効果がある場合の指数 ν を厳密に求めるためには、高分子のモノマーがつながっており、その空間分布には強い相関があることを考慮する必要がある。そこで、臨界現象に対して開発されたくりこみ群の考え方が用いられた。くりこみ理論の本質は、モデルの基本になっているスケールを変化させても、マクロな性質は変わらないと考えることであり、排除体積効果のある高分子鎖に対しても成り立つことがわかっている。

そもそも、高分子鎖において何をモノマーと見なすかには任意性がある。いま、図1のように λ 個のモノマーをまとめて1つの新しいモノマーと見なすことにする(図1では $\lambda = 5$)。すると、モノマーの数は $N \rightarrow \lambda^{-1}N$ のように変化し、新しいモノマーサイズは $b \rightarrow \lambda^\nu b$ のように変換される。実際、式(1)の慣性半径 R はこのようなスケール変換を行っても不変であることは容易に確かめられる。

一般に、モノマー数 N が十分に大きければ、鎖の全体的な性質を決める物理量 A について

$$A(\lambda^{-1}N, \lambda^\nu b) = \lambda^x A(N, b) \quad (2)$$

という関係が成り立つ。ここで、 x は物理量によって決まる指数である。このような関係式をスケーリング則という。スケーリング則の一例として、複数の高分子鎖を溶媒中に分散させた高分子溶液の浸透圧を考えてみよう。

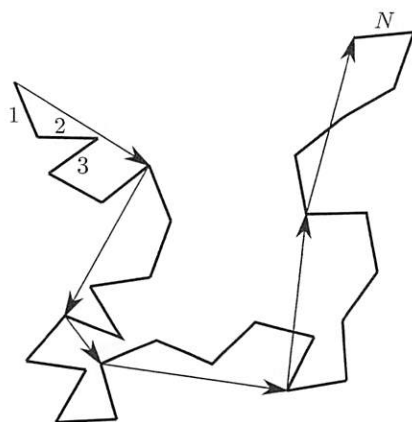


図1 N 個のモノマーからなる高分子。複数のモノマー(例えば $\lambda = 5$) をまとめて新しいモノマーと見なしてもよい。

高分子溶液の浸透圧 Π は、高分子1本当たりのモノマー数 N とモノマーサイズ b に加えて、熱エネルギー $k_B T$ とモノマー濃度 c (単位体積当たりのモノマー数) などの量で決まり、次元解析より $\Pi = ck_B T f(cb^3, N)$ と書くことができる。これが $N \rightarrow \lambda^{-1}N$, $b \rightarrow \lambda^\nu b$, $c \rightarrow \lambda^{-1}c$ の変換に対して不変であるためには、スケーリング関数 f について

$$\Pi = \frac{c}{N} k_B T f\left(\frac{c}{N}(N^\nu b)^3\right) \quad (3)$$

が要請される。これは、高分子鎖の重なり合いが起こるときのモノマー濃度 $c^* \sim N/(N^\nu b)^3 \sim N^{1-3\nu}$ を用いて $\Pi = (c/N)k_B T f(c/c^*)$ とも書ける。

スケーリング則から導かれるのは式(3)だけであるが、これに物理的な考察を加えるとさらに有用な結果を得ることができる。例えば、 $c > c^*$ で浸透圧 Π は N に依存しないと仮定すると

$$\Pi \sim \frac{c}{N} k_B T \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/(3\nu-1)} \sim c^{3\nu/(3\nu-1)} \quad (4)$$

という c 依存性が導かれる。フローリー指数として $\nu = 3/5$ を用いると、 $\Pi \sim c^{9/4}$ となり、実験結果をよく再現することが知られている。

スケーリング則は高分子の運動を特徴づける量についても成り立ち、これを動的スケーリング則という。動的スケーリング則が成り立つ具体例として、溶媒中の単一高分子における末端モノマーの平均二乗変位 $\phi(t) = \langle [R(t) - R(0)]^2 \rangle$ を考え

る。この場合、 $\phi(t)$ は $N, b, k_B T$ に加えて、溶媒の粘性率 η にも依存するはずである。次元解析により $\phi(t) = b^2 f(N, k_B T t / \eta b^3)$ となるが、これが $N \rightarrow \lambda^{-1} N, b \rightarrow \lambda^\nu b$ の変換に対して不変であるとすると、スケーリング関数 f は

$$\phi(t) = (N^\nu b)^2 f\left(\frac{k_B T t}{\eta (N^\nu b)^3}\right) \quad (5)$$

という形になる (この関数 f は式 (3) の f とは異なる)。これは、高分子の回転緩和時間 $\tau \sim \eta R^3 / k_B T$ を用いて、 $\phi(t) = R^2 f(t/\tau)$ とも書ける。

長時間の $t \gg \tau$ で $\phi(t)$ は t に比例する必要があるため

$$\phi(t) \sim R^2 \frac{t}{\tau} \sim \frac{k_B T}{\eta R} t \quad (6)$$

となり、拡散係数は $D \sim k_B T / \eta R$ となることがわかる。一方、短時間の $t \ll \tau$ で $\phi(t)$ はモノマー数 N によらないはずである。 $R \sim N^\nu$ および $\tau \sim N^{3\nu}$ なので、 $\phi(t)$ が N によらないためには

$$\phi(t) \sim R^2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2/3} \sim \left(\frac{k_B T}{\eta}\right)^{2/3} t^{2/3} \quad (7)$$

でなければいけない。この結果は、流体力学的相互作用を考慮したジム理論の結果と一致し、 ν の値に関わらず、すなわち排除体積効果の有無によらず成立している。

4. 流体膜の普遍性

ここで別の低次元ソフトマターとして、両親媒性分子から成る膜面の統計力学について議論しよう⁶⁾。両親媒性分子とは、水を好む極性基と油を好む非極性基を併せ持つ分子を意味する。このような分子を水中に分散させると、水と非極性基の直接の接触を避けるように分子は自発的に会合して、ある濃度以上で二重膜を形成する。

脂質は典型的な両親媒性分子であり、細胞膜などの生体膜も脂質二重膜で構成されている。脂質二重膜内では分子の流動性があるので、このような膜面は流体膜と呼ばれる。流体膜では分子当たりの面積がほぼ一定なので、その表面張力はゼロと見なすことができる。そのため、流体膜は熱ゆ

らぎの影響を強く受け、表面張力で支配される通常の界面では見られないような柔らかい性質を示す。

ヘルフリッヒは流体膜の形状を反映するエネルギーとして、以下の曲げ弾性エネルギーを提唱した。

$$F_{fl} = \int dA \left[\frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right]. \quad (8)$$

ここで、 $c_1 = 1/R_1$ と $c_2 = 1/R_2$ は膜面の 2 つの主曲率、 R_1 と R_2 は主曲率半径、 dA は微小面積である。2 つの主曲率の独立な組合せである $H = -(c_1 + c_2)/2$ と $K = c_1 c_2$ はそれぞれ平均曲率とガウス曲率と呼ばれ、2 次元面の不変量である。

一方、 κ と $\bar{\kappa}$ は 2 つの独立な曲げ弾性定数で、それぞれ曲げ剛性率およびサドル・スプレイ剛性率と呼ばれる。膜面の安定性から κ は必ず正でなければいけないが、 $\bar{\kappa}$ は正負のいずれの場合もあり得る。 c_0 は自発曲率と呼ばれ、膜面の表と裏の非対称性を表しているが、脂質二重膜の場合にはゼロと見なしてよい。また、微分幾何学のガウス・ボネの定理より、ガウス曲率の表面積分は膜面のトポロジーが変わらない限り一定であるため、以下では式 (8) の第二項を無視する。

様々な実験により、曲げ剛性率 κ の値は熱エネルギー $k_B T$ のオーダーであることがわかっている。従って、流体膜の形状は熱ゆらぎの影響を強く受けて乱れる。流体膜が平均的に平坦で変形が小さい場合、 xy 平面上の膜面の z 座標は高さ $h(\mathbf{r}) = h(x, y)$ で表すことができる (図 2 のモン

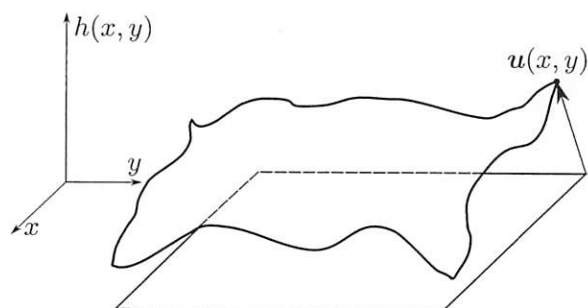


図 2 ゆらぐ膜面のモンジュ表示。膜の z 方向の変位は h , xy 平面内の変位は $\mathbf{u} = (u_x, u_y)$ である。

ジュ表示). このとき平均曲率は $H \approx (\nabla^2 h)/2$ と近似されるので, 流体膜の曲げ弾性エネルギーは

$$F_B = \frac{1}{2} \kappa \int d^2 r (\nabla^2 h)^2 = \frac{1}{2} \kappa \sum_q q^4 |h_q|^2 \quad (9)$$

となる. ただし, h_q は $h(\mathbf{r})$ のフーリエ成分, $q = |\mathbf{q}|$ である. そのため, 熱平衡状態ではエネルギー等分配則より

$$\langle |h_q|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa q^4} \quad (10)$$

となる. この表式は長波長極限 ($q \rightarrow 0$) で発散する.

式 (10) を用いて, 大きさが L の流体膜のゆらぎの二乗平均を計算すると

$$\langle h^2 \rangle = \sum_q \langle |h_q|^2 \rangle \sim \frac{k_B T}{\kappa} L^2 \quad (11)$$

となる. このとき, $\sum_q \rightarrow \int d^2 q / (2\pi)^2$ としている. 式 (11) の結果は, 流体膜のゆらぎが膜のサイズとともに増大することを意味している. 一般に, 界面のゆらぎが $\sqrt{\langle h^2 \rangle} \sim L^\zeta$ という関係を示すと

き, ζ をラフネス指数という. 流体膜のラフネス指数は $\zeta = 1$ である.

また, 流体膜の波打ちの程度を見るために, 膜面の法線ベクトルのゆらぎを考える. 法線ベクトルのゆらぎはモンジュ表示において $-\nabla h$ で与えられるため, その二乗平均は以下で与えられる.

$$\langle (\nabla h)^2 \rangle = \sum_q \frac{k_B T}{\kappa q^2} \sim \frac{k_B T}{\kappa} \log(L/a). \quad (12)$$

ここで, a は分子レベルのミクロな長さである.

熱ゆらぎによる流体膜の波打ちを特徴づける物理量として, 以下で定義される不屈長という長さを導入する.

$$\xi \approx a \exp\left(\frac{\kappa}{k_B T}\right). \quad (13)$$

流体膜のサイズ L が ξ 程度になると, 式 (12) より $\langle (\nabla h)^2 \rangle \sim 1$ となる. よって, 不屈長よりも長いスケールでは, 膜面の法線方向の相関が失われ, 流体膜の形状はほぼランダムと見なしてよい. 逆に不屈長よりも短いスケールで見ると, 流体膜は平均的に平坦である. 式 (13) によると, 不屈長 ξ

<p>Convex Analysis and Optimization Theory 凸解析と最適化理論 田中謙輔 著</p>	<p>Hilbert Spaces and Linear Operators ヒルベルト空間と線型作用素 日合文雄・柳研二郎 共著</p>	<p>Foundations of Quantum Probability Theory 量子確率論の基礎 明出伊類似・尾畑伸明 共著</p>
<p>凸解析と最適化理論</p>	<p>ヒルベルト空間と線型作用素</p>	<p>量子確率論の基礎</p>
<p>田中謙輔 著 A5判 / 248頁 定価3,520円(税込) ISBN 978-4-274-22755-4</p>	<p>日合文雄・柳研二郎 共著 A5判 / 302頁 定価3,740円(税込) ISBN 978-4-274-22756-1</p>	<p>明出伊類似・尾畑伸明 共著 A5判 / 312頁 定価4,400円(税込) ISBN 978-4-274-22757-8</p>

オーム社 | 〒101-8460 東京都千代田区神田錦町3-1 <https://www.ohmsha.co.jp/>
TEL 03 (3233) 0853 FAX 03 (3233) 3440 価格は変更になる場合があります。

は温度 T が高くなるほど短くなる。

不屈長程度の長さスケールでは、曲率弾性エネルギーが流体膜の形態エントロピーと競合する。この効果は、スケール依存性を持つ実効的な曲げ剛性率として表現することができる。過去の計算によると、大きさ L の流体膜の曲げ剛性率は

$$\kappa_{\text{eff}}(L) = \kappa \left[1 - \frac{\alpha k_B T}{\kappa} \log(L/a) \right] \quad (14)$$

となる (α は 1 のオーダーの係数)。この結果は、大きなスケールで見た曲げ剛性率が、熱ゆらぎによって小さくなることを意味している。その定性的な理由は、熱ゆらぎのせいで流体膜が自発的に曲がる確率が大きくなり、曲げやすくなるからである。流体膜のサイズ L が不屈長 ξ 程度になると、実効的な曲げ剛性率 κ_{eff} はゼロに近づき、曲げ変形が生じてエネルギーの損失はない。

この節の最後では、高分子の場合と同様に、粘性率 η の溶媒中の流体膜のダイナミクスを考える。具体的には、流体膜を構成する特定のセグメントに注目し、その平均二乗変位 $\Phi(t) = \langle [h(\mathbf{r}, t) - h(\mathbf{r}, 0)]^2 \rangle$ のスケーリング則を考える。次元解析と式 (11) より

$$\Phi(t) = \langle h^2 \rangle f(t/\tau_L) \quad (15)$$

となる。ここで、 $f(x)$ はスケーリング関数、 $\tau_L \approx \eta L^3 / \kappa$ は流体膜の最長緩和時間である。

長時間の $t \gg \tau_L$ で流体膜は熱平衡状態にあるため、 $x \gg 1$ で f は一定であり、 $\Phi(t) \sim (k_B T / \kappa) L^2$ となる。一方、短時間の $t \ll \tau_L$ において、 $\Phi(t)$ は L に依存しないはずである。そのため、 $x \ll 1$ で $f \sim x^{2/3}$ のように振舞う必要があり、この極限で

$$\Phi(t) \sim \frac{k_B T}{\kappa^{1/3} \eta^{2/3}} t^{2/3} \quad (16)$$

という関係が成り立つ。このような時間依存性は、中性子スピンエコー法を使った脂質二重膜の実験でも確認されている。

5. 弾性膜の普遍性

流体膜は分子の流動性があるが、近年、分子の

流動性がない弾性膜の統計力学が注目を集めている⁷⁾。具体例としては、分子が重合化された膜やグラフェンなどがある。ほぼ平坦な弾性膜の変形を記述するには、面外の変位 $h(\mathbf{r})$ だけでなく、図 2 のように面内の 2 次元的な変位 $u_x(\mathbf{r})$ と $u_y(\mathbf{r})$ も考慮する必要がある。弾性膜のエネルギーは、流体膜の曲げ弾性エネルギーの式 (9) と、伸長弾性エネルギーの和で与えられる。

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \kappa \int d^2 r (\nabla^2 h)^2 + \frac{1}{2} \int d^2 r [\lambda (u_{ii})^2 + 2\mu (u_{ij})^2]. \quad (17)$$

ここで、 λ と μ はラメ係数、 u_{ij} は歪テンソルであり、最低次では

$$u_{ij} = \frac{1}{2} [\partial_i u_j + \partial_j u_i + (\partial_i h)(\partial_j h)] \quad (18)$$

となる ($i, j = x, y$)。弾性膜では伸長弾性エネルギーの存在により、 h と u_i が相互に連動している点が重要である。

式 (17) の伸長弾性エネルギーは面内変位 u_i の 2 次形式となっているため、そのボルツマン因子において、 u_i の自由度はガウス積分によって消去することができる。その結果、弾性膜の実効的なエネルギー \bar{F}_{el} は、以下のように $h(\mathbf{r})$ のみの汎関数として表すことができる。

$$\bar{F}_{\text{el}} = \frac{1}{2} \kappa \int d^2 r (\nabla^2 h)^2 + \frac{1}{2} Y \int d^2 r \left[\frac{1}{2} P_{ij} (\partial_i h)(\partial_j h) \right]^2. \quad (19)$$

ここで、 $Y = 4\mu(\lambda + \mu) / (\lambda + 2\mu)$ は 2 次元のヤング率、 $P_{ij} = \delta_{ij} - \partial_i \partial_j / \nabla^2$ (δ_{ij} はクロネッカーのデルタ) である。

式 (19) の第 2 項を第 1 項に対する補正と見なし、弾性膜のくりこまれた曲げ剛性率を式 (10) に従って $k_B T / \kappa_{\text{el}}(\mathbf{q}) = q^4 \langle |h_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$ と定義すると

$$\kappa_{\text{el}}(\mathbf{q}) = \kappa + Y k_B T \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \frac{[\hat{q}_i P_{ij}(\mathbf{k}) \hat{q}_j]^2}{\kappa |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^4} \quad (20)$$

を得る。ただし、 \hat{q} は単位ベクトル、 $P_{ij}(\mathbf{k}) = \delta_{ij} - k_i k_j / k^2$ である。

式 (20) の積分中の κ を $\kappa_{\text{el}}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ で置き換え、

κ_{el} を自己無撞着的に求めると、弾性膜の波数に依存する実効的な曲げ剛性率は

$$\kappa_{el}(q) \sim (Yk_B T)^{1/2} q^{-\eta} \quad (21)$$

のように振舞い、 $\eta = 1$ となる。この結果は、弾性膜のくりこまれた曲げ剛性率が長波長 ($q \rightarrow 0$) で増大することを意味しており、式 (14) で与えられる流体膜の $\kappa_{fl}(L)$ の振舞いとは逆である。

また、式 (12) と式 (21) を用いて弾性膜の法線ベクトルのゆらぎを計算すると、 $\langle (\nabla h)^2 \rangle$ は低温でいくらかでも小さくなるため、法線ベクトルの長距離秩序が存在することになる。そのため、弾性膜では平坦構造からランダム構造へのクラumping 転移が有限温度で起こることが予想され、実際にシミュレーションによって確かめられた。その後、指数 η についてはより厳密な計算が行われ、 $1/d$ 展開では $\eta = 2/3$ 、 ϵ 展開では $\eta = 24/25$ 、自己無撞着的な計算では $\eta = 4/(1 + \sqrt{15}) \approx 0.82$ などが報告されている⁸⁾。

式 (21) で導入した指数 η は、前節で議論したラフネス指数 ζ と関係している。このような関係式は、厳密には場の理論の手法で導出されるが、ここではスケーリングの議論を用いる。 xy 平面の座標を $\mathbf{r} \rightarrow \lambda \mathbf{r}$ のようにスケール変換すると、膜面の高さ h と曲げ剛性率はそれぞれ $h \rightarrow \lambda^\zeta h$ と $\kappa \rightarrow \lambda^\tau \kappa$ のように変換される。そのとき、式 (17) の第一項の曲げ弾性エネルギーがスケール不変であることを要請すると

$$\eta = 2 - 2\zeta \quad (22)$$

というスケーリングの関係式が導かれる。ちなみに、前節の流体膜ではラフネス指数が $\zeta = 1$ なので $\eta = 0$ となる。一方、弾性膜で $\eta = 1$ を採用すると $\zeta = 1/2$ となるので、ラフネス指数は流体膜よりも小さくなる。

同様に、2次元のヤング率 Y のスケール依存性を議論することもできる。そのため、新たな指数 η' を用いて、 $Y \rightarrow \lambda^{-\eta'} Y$ のように変換されるとする。 $\eta' > 0$ のとき、ヤング率は長波長で減少することに注意していただきたい。式 (17) 中の伸長弾性エネルギーがスケール不変であることを

要請すると、 $\eta' = 4\zeta - 2$ という別のスケーリングの関係式が導かれる。このように、弾性膜の統計力学ではラフネス指数 ζ が重要であり、他の多くの指数はスケーリングの関係式によって ζ と結びついている。

最後の例として、複数の流体膜や弾性膜が積層した状況で、膜間に働く普遍的な立体斥力相互作用について考えてみよう。ゆらぎのために膜面は互いに衝突し、排除体積効果によって形態エントロピーは減少する。そのため、積層した膜面1枚当たりの自由エネルギーは、孤立した膜面の自由エネルギーよりも大きくなる。

簡単のために平均的に距離 l 離れた2枚の膜面を考える。膜間の単位面積当たりの実効的なポテンシャルが $U \sim 1/l^\tau$ のように振舞うとしよう。すると、ポテンシャルは $U \rightarrow (\lambda^\zeta)^{-\tau} U$ のような変換を受ける。一方、単位面積当たりの曲げ弾性エネルギーは $\kappa(\nabla^2 h)^2 \rightarrow \lambda^{-2} \kappa(\nabla^2 h)^2$ のように変換される。これらのスケール変換の指数を同一視すると、以下のスケーリングの関係式を得る。

$$\tau = \frac{2}{\zeta} \quad (23)$$

流体膜の場合、ラフネス指数が $\zeta = 1$ であるため、 $\tau = 2$ という長距離的な斥力相互作用が働き、これはヘルフリッヒ相互作用と呼ばれる。より厳密な導出によると、エントロピー的なヘルフリッヒ相互作用は $U \sim (k_B T)^2 / (\kappa l^2)$ のように振舞う。一方、弾性膜の場合、 $\zeta = 1/2$ とすると、 $\tau = 4$ となることがわかる。そのため、流体膜の立体斥力は弾性膜の立体斥力よりも強く働く（すなわち τ が小さい）ことがわかる。

6. おわりに

これまで、1次元の高分子と2次元の膜面を例にして、低次元ソフトマターの統計力学とその普遍性について概観してきた。ソフトマターの歴史でも述べたように、最初は何の規則性や法則性もなさそうに見えた「コロイド」の中に普遍性を見出そうとする試みが、現代のソフトマター物理に

つながっている。ソフトマターで培われた概念や手法はアクティブマターでも使われており、将来的には物性科学と生命科学をつなぐ架け橋となることが期待される。また、今後は特に医学におけるソフトマターの重要性が増すであろう。

一方、本解説で扱った内容はソフトマターの豊かな物性のごく一部に過ぎないことは強調しておきたい。ここではソフトマターの中でも、特に相転移や臨界現象で重要なスケール普遍性に関する内容を、高分子と膜面に絞って説明したつもりである。本解説を通じてソフトマターに興味を持たれた方は、参考文献で挙げているソフトマターの網羅的な教科書を見ていただきたい。

低次元ソフトマターのダイナミクスとしては、高分子と膜面の拡散について触れた。近年、ソフトマターのダイナミクスを統一的に記述する理論的な枠組みとして、土井正男が「オンサガーの変分原理」を提唱している。オンサガーの変分原理は様々なソフトマターに適用されており、その詳細

については参考文献2,3)を見ていただきたい。最近では、平衡から遠く離れた非平衡系やアクティブな系のダイナミクスを、拡張された変分原理から導出することが検討されている。

参考文献

- 1) T.A. ウィッテン, P.A. ピンカス (好村滋行, 福田順一訳):『ソフトマター物理学』, 吉岡書店 (2010).
- 2) 土井正男:『ソフトマター物理学入門』, 岩波書店 (2010).
- 3) M. Doi, *Soft Matter Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2013).
- 4) ド・ジャン (久保亮五監修, 高野宏, 中西秀訳):『高分子の物理学—スケーリングを中心にして—』, 吉岡書店 (1984).
- 5) 土井正男, 小貫明:『高分子物理・相転移ダイナミクス』, 岩波書店 (1992).
- 6) S.A. サフラン (好村滋行訳):『コロイドの物理学』, 吉岡書店 (2001).
- 7) D.R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- 8) P. Le Doussal and L. Radzihovsky, *Ann. Phys.* **392**, 340 (2018).

(こうむら・しげゆき, 中国科学院大学温州研究院)

好評発売中!!

SGC ライブラリ-141 複雑系科学への招待

坂口英継・本庄春雄著/B5判・168頁・本体2176円

本書では従来の分析的科学では説明が難しいような複雑な現象—カオス, フラクタル, パターン形成, 社会経済物理, ニューラルネットワークなど—を取り扱う。一つ一つの現象には深くは踏み込まず、文理横断型の学生への講義も念頭に置いて、自然科学概論的な内容も含めながら、できるだけ難しい数学を使わずに複雑系科学を解説する。

主要目次 イン트로ダクション 複雑な動き 複雑なパターン 生命現象と複雑系 非線形微分方程式 協力現象とゆらぎ 自己組織化 ニューラルネットワーク

表示価格は税抜きです

[サイエンス社]