

球形マイクロエマルション構造の粒子濃度依存性

東京大学 物性研究所 長尾 道弘¹、柴山 充弘
 京都大学 理学部 瀬戸 秀紀
 広島大学 生物圏科学研究科 山田 悟史

マイクロエマルションなどのセミクロ構造の詳細を知る手段としては、中性子やX線の小角散乱法が有効である。しかし、散乱実験では粒子の形状因子 $P(q)$ と粒子間の相関に由来する構造因子 $S(q)$ が積の形で得られ、これら両者を分離して解析することは困難である。このため、希薄系において $S(q) = 1$ と仮定することで $P(q)$ を求める解析法がよく行われてきたが、この方法は希薄系のみ有効であるだけでなく、粒子間に働く相互作用の性質などを解析することはできない。一方、濃厚系では $P(q)$ と $S(q)$ の両方を仮定して解析を行うことになるが、この方法ではモデル依存性が結果に大きく影響を及ぼす。このため得られた結果には比較的大きな不確定性が残ってしまう。従って、 $S(q)$ のモデル依存性をなくし、その上、 $P(q)$ と $S(q)$ を分離して解析できる方法が望まれる。

我々は、その方法の一つのアイディアとして「相対形状因子法 (Relative Form Factor Method)」を提案する。[1] この方法は、コントラスト変調中性子小角散乱測定を行うことにより、 $P(q)$ と $S(q)$ の分離を試みるものである。散乱強度 $I(q)$ は上述のように次の形で得られる。

$$I(q) = P(q)S(q). \quad (1)$$

同一の組成の試料で、中性子に対するコントラストだけを変えた場合を考えると、コントラスト変調による試料の物理的性質の変化がないと仮定すれば、 $S(q)$ は2種の試料で同一である。 $P(q)$ は当然コントラストに依存して変化するので、

$$R(q) = \frac{I_1(q)}{I_2(q)} = \frac{P_1(q)}{P_2(q)}, \quad (2)$$

のように2種類のコントラストに対して散乱強度の比をとることにより、形状因子の比を得ることができる。我々はこの $R(q)$ を相対形状因子 (Relative Form Factor) と名付けた。この方法では、構造因子に対する仮定を避けて形状因子を求めることができ、さらに、構造因子を実験的に求めることができるというメリットがある。

この方法の妥当性を明確にするため、AOT、水、デカン三元系マイクロエマルションの droplet 構造の濃度依存性を中性子小角散乱により測定し、上記方法により解析を行った。実験は、日本原子力研究所改造3号炉に設置された、東大物性研の小角散乱装置 SANS-U を用いて行った。水と AOT のモル比を 38.2 とし、水と AOT の全体積に対する体積分率、 ϕ (droplet 密度と等しい) を 0.05~0.75 と変化させた試料について、bulk contrast ($\text{AOT}/\text{D}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) と film contrast ($\text{AOT}/\text{D}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{D}_{22}$) の測定を行った。Figure 1(a)

¹E-mail:mnagao@issp.u-tokyo.ac.jp

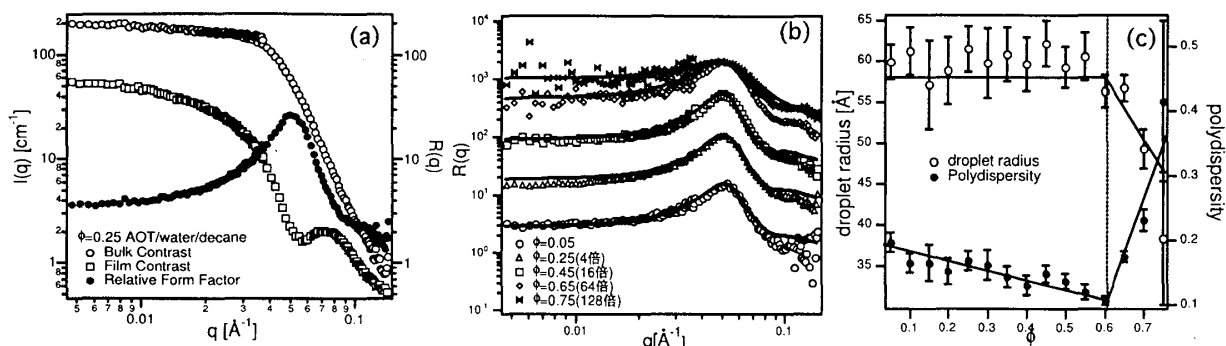


図 1: (a) $\phi = 0.25$ の試料の bulk contrast (○) 及び film contrast (□) から得られた小角散乱プロファイル。■はそれらのプロファイルから計算した relative form factor である。(b) $R(q)$ の droplet 濃度依存性。濃度変化に伴う形状変化は $\phi \sim 0.65$ まで見られなかった。(c) droplet 半径及び半径の多分散度の濃度依存性。 $\phi \leq 0.65$ では、droplet 半径はほぼ一定を保ちつつ、多分散度が小さくなる様子がわかる。

に bulk contrast と film contrast から得られた小角散乱プロファイルと、相対形状因子 $R(q)$ を示す。また、Fig. 1(b) には得られた $R(q)$ の濃度依存性を示す。この図から明らかなように $R(q)$ は濃度変化に対し、 $\phi < 0.65$ において、ほとんどその形状を変えていない。このことは、この濃度範囲において、粒子形状は droplet 構造を保ったままであることを示している。さらに濃度を上げ、 $\phi \geq 0.7$ では $R(q)$ の形は崩れ、 $q \sim 0.05 \text{\AA}^{-1}$ のピークはブロードになる。このように、 $R(q)$ の形の議論だけから、濃度上昇による droplet 構造の変化が起こらないこと、また、ピーク位置がほとんど変化しないことから droplet サイズも変化しないことを示すことができた。

さらに、bulk contrast 及び film contrast から得られる球形粒子の形状因子を計算し、 $R(q)$ に対するフィッティングを行った結果、Fig. 1(c) に示すような droplet サイズ及び多分散度の濃度依存性が得られた。このことから、droplet サイズは droplet 濃度の変化に対して鈍感で、ほとんどそのサイズを変化させないが、 $\phi \geq 0.65$ において droplet サイズは小さくなる。一方、droplet 半径の分布の多分散性は濃度上昇とともに小さくなり、 $\phi \geq 0.65$ において一転して大きくなることが明らかになった。このことから、この系では、droplet 濃度の上昇とともに $\phi \sim 0.65$ において droplet 構造を保つことができなくなる事がわかった。

このようにマイクロエマルションにおいて、希薄系から濃厚系までの構造を統一的な解析法により明確にしたのは本研究が最初である。当日は本解析法の詳細及び得られた構造因子の形についても議論したい。

参考文献

- [1] M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama, and N.L. Yamada, J. Appl. Cryst. **36** (2003), 602.