論文要旨

総合論文**マイクロエマルション系の構造の
温度・圧力依存性**瀬戸 秀紀^a・長尾 道弘^b・川端 庸平^c

a 京都大学大学院理学研究科 (〒606-8502 京都市左京区北白川追分町)

b 東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設 (〒319-1106 那珂郡東海村白方 106-1)

c 東京都立大学大学院理学研究科 (〒192-0397 八王子市南大沢 1-1)

両親媒性物質を水や油と混合することによって得られるミセルやマイクロエマルションの系は、「ソフトマター物理学」の対象の一つとして注目を集めている。我々はこの観点から、イオン性界面活性剤 AOT と水、デカンからなる系について、中性子小角散乱、X線小角散乱、中性子スピンエコーを用いてセミマイクロ構造の形成要因、特に温度変化と圧力変化の違いについて、モデルと対応させながら詳細に検討した。これにより、温度効果は親水基側に顕著であるのに対して圧力効果は疎水基間の相互作用を変化させること、それが膜の曲率剛性率の変化に関係していること、その一方で温度上昇と圧力上昇により同様のセミマイクロ構造の変化が見られることを示した。

(連絡者：瀬戸秀紀) Vol.3, No.10, 511 (2003)

総合論文**マイクロエマルションの現象論**

好村 滋行

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

近年のソフトマター研究について、凝縮系物理学の観点から概観する。ソフトマターに共通の性質は、メソスコピックな長さのスケールの存在であり、それが系の特徴を決定する上で重要な役割を果たしている。ソフトマターの一例として、水、油、界面活性剤から成るマイクロエマルションを考察する。マイクロエマルションは熱力学的に安定で、様々な相挙動を示すことが知られている。このような系を理解するために、格子スピンモデル、ギンズブルグ-ランダウ理論、膜の曲率弾性理論のような現象論的理論が重要であることを強調する。これらのすべての理論は、マイクロエマルションの基礎的性質を理解する上で役立っている。最後に、高分子マイクロエマルションに関する最近の実験的および理論的進展について簡単にレビューする。

(連絡者：好村滋行) Vol.3, No.10, 523 (2003)

マイクロエマルション系の構造の温度・圧力依存性 Temperature and Pressure Dependences of a Microemulsion System

瀬戸秀紀

京都大学大学院理学研究科
〒606-8502
京都市左京区北白川追分町

Hideki SETO
Graduate School of Science,
Kyoto University
Kitashirakawa Oiwakecho, Kyoto
606-8502, JAPAN

長尾道弘

東京大学物性研究所付属
中性子科学研究施設
〒319-1106
那珂郡東海村白方 106-1

Michihiro NAGAO
Institute for Solid State Physics,
The University of Tokyo
106-1 Shirakata, Tokai 319-1106, JAPAN

川端庸平

東京都立大学大学院理学研究科
〒192-0397
八王子市南大沢 1-1

Youhei KAWABATA
Department of Chemistry, Faculty of
Science, Tokyo Metropolitan University
Minamiosawa, Hachioji 192-0397, JAPAN

Abstract: In these decades, amphiphilic systems are widely interested as typical systems to investigate self-organizations in soft-matter physics. A mixture of AOT, water and decane is the most popular systems in such the studies. The temperature- and pressure-induced phase transitions have been investigated by means of small-angle neutron and X-ray scattering and neutron spin echo. The results showed that the microscopic origins of temperature- and pressure-induced phase transitions were different, however, the effects of temperature and pressure on the semi-microscopic scale structure seemed to be the same.

Key words: Microemulsion, Soft-matter Physics, Small-angle Scattering, Neutron Spinecho, Pressure-induced Phase Transition

1 はじめに

一つの分子中に水になじむ部分（親水基）と油になじむ部分（疎水基）を持つ両親媒性分子は、太古より人類の生活に密着している。その利用法は石鹸として、食品としてなど多様であり、両親媒性分子なしでの生活は成り立たない、と言って過言ではない。また細胞膜などの生体中の膜は両親媒性分子の一種であるリン脂質と蛋白質から構成されており、生命現象はそもそも両親媒性分子があって初めて成り立つと言ってよい。従って少なくとも化学、生物学、また工業的応用の面から見れば、こ

れら両親媒性分子とそれを含む物質系は古くからの研究対象であり、非常に多くの様々な研究が行われてきたし、また現在でも進行している。

しかし、物理学者にとってはこれらの系はいまだにエキゾチックな香りを放っている。「物性物理」が「固体物理」には限らないこと、それ以外の物質系（固体ではない、ということから「ソフトマター」と総称される）も物理学の対象になりうる事が分かってきたのは、物理学と他の学問の長い歴史からすればごく最近の事である¹⁾。ワトソンとクリックがDNAの二重らせん構造を発見したところから始まったいわゆる「生物物理学」の歴史はちょうど半世紀を迎えたところだが、「ソフトマター物理」という学問分野が意識されたてからは、おそ

連絡者：瀬戸 秀紀
E-mail: st@scphys.kyoto-u.ac.jp

らくその半分程度の期間しかたっていない。昨年、物理学学会の年会で「ソフトマター物理の挑戦」と言うタイトルでこの両親媒性分子系やコロイド、高分子、生体物質等に関する物理学の最前線を紹介するシンポジウムを行ったが、その中で最も印象的だった質問の一つが「『ソフトマター物理』は、『物理学』なんですか?」と言うものであった事に、物性物理学の現状が象徴されていると言えるのではなかろうか²⁾。

では、これら両親媒性分子系、特に界面活性剤と水、油からなるマイクロエマルション系を、物理学者が理解しようとする上でのキーワードは何か。それは、「セミマイクロ構造」(「ナノ構造」や「メゾスコピック構造」と言う言葉も用いる)であり、あるいは「自己組織化」である。これまで物性物理学が主に対象としてきた固体などの系は数Åから10Å程度を単位としていて、その構造形成要因や物性発現の機構は電子論を基礎に詳しく調べられている。一方で μm 程度以上を特徴的長さとするマクロ系は熱統計力学の対象であり、こちらも物理学としてほぼ理解されていると言って良い(少なくとも平衡論的には)が、その間のスケール(数十~数百Å)は極端に言えば「物理学的な空白領域」であり、統一的に理解されているとは言い難い。従って比較的単純な物質系であるにも関わらず条件に応じて様々なセミマイクロ構造を取るミセルやマイクロエマルションを研究することにより、セミマイクロ系の構造形成(自己組織化)の一般論を導くことができるのではないかと期待されるのである。

もう一つ、これらの系を対象にする上で重要な視点は「動的振舞い」である。上に述べたように固体でないものを対象とする物理学全般をソフトマター物理と言うが、実際にそれらの物質系は固体に比べて「ソフト」である。これは言葉を変えれば外力に対する応答性が良い、と言うことであり、熱的な揺らぎの影響を受けやすいと言うことでもある。生命現象を理解する上では静的な安定状態だけではなくエネルギーの流入を伴う動的な時間・空間構造が重要である、と言う考えは一般的に定着して来ていると思われるが、ソフトマターはそれを理解する上でのモデル系としても捉えることができる。ゆえに両親媒性分子を含む系を物理学の俎上に乗せるには、構造形成要因を動的な振舞い(ダイナミクス)をも含めて理解することが非常に重要なのである。

本稿では以上のような観点から、水、油、界面活性剤からなるマイクロエマルション系のセミマイクロ構造について、温度変化と圧力変化を比較しながら静的な構造と動的な構造の両面から理解しようとした研究について紹介する。

2 マイクロエマルションのセミマイクロ構造

マイクロエマルションとは、水、油、界面活性剤を用いて一様に混合したいわゆる「エマルション」のうち、特徴的な長さ、例えば水や油が連続している領域の空間スケールが数百Åを越えないものを指す。可視光の波長は4000~6000Å程度だから、光を散乱せず透明な液体に見えるが、もっと小さなスケールで見ると必ずしも一様ではなく、水や油の領域が分布していて界面活性剤の膜を挟んである程度規則的に並んでいる。Fig. 1は水、油、界面活性剤を混合して得られる典型的な相図を模式的に描いたものだが、マクロに相分離する領域(斜線が走っている部分が2相領域、グレーになっている部分が3相領域)を除くと一様に混合していて、それぞれが違う構造(セミマイクロ構造)になっている。そしてこの相図は温度や圧力などの外的な条件によって変化する。すなわち温度や圧力を変えることにより、これらセミマイクロ構造の間の相転移を見ることができる。相転移現象を理解することにより構造形成要因を探るのは物性物理学の常道だが、マイクロエマルションについても同様のアプローチが通用するはずである。

水と油と界面活性剤を混合したときに得られる安定構造は、何によって決まるのか。それは、系全体の界面エネルギーを小さくするように、と言うのが大原則である。水は水、油は油で寄り集まってお互いの接触面積をなるべく小さくするようにした方が系全体のエネルギーを小さくできるので、界面活性剤なしに2つを混合しようとしても両者は上と下とに分離するしかない。ところが界面活性剤は、この水と油の界面に吸着することによって、界面エネルギーを劇的に下げることができる。界面の広さは界面活性剤の量で決まり、水や油の領域の大きさもそれぞれの量で決まるから、水、油、界面活性剤を混合する比を決めれば取りやすい構造はほぼ自動的に決まると考えて良い³⁾。

Fig. 1 水、油、界面活性剤3元系の典型的な相図。

しかしながら、現実にはこのセミマイクロ構造は組成だけでは決まらないのである。それは温度や圧力などの条件を変えることによって構造が変化することから分かる。これを理解する上でキーとなるコンセプトを与えたのは、Helfrich である⁴⁾。彼は界面活性剤膜を弾性膜として扱い、膜の自然な曲がり方（自発曲率 R_s^{-1} とする）と膜の曲げやすさ（曲げ剛性率 κ と、saddle-splay 剛性率 $\bar{\kappa}$ ）を用いて、次の形の界面エネルギーを定義した。

$$F = \int \left[\frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{2}{R_s} \right)^2 + \bar{\kappa} \frac{1}{R_1 R_2} \right] dS \quad (1)$$

ここで R_1^{-1} , R_2^{-1} は界面の各点における主曲率である。この式の第一項は界面を自発曲率から外れるように曲げた場合のエネルギー損失を表しており、第二項は鞍点を作ったときのエネルギー損失を表す。すなわちこの式全体で界面活性剤膜を変形させたときのエネルギー損失を表しており、これを「曲率エネルギー」と呼ぶ。水や油への溶解性が低い界面活性剤の場合、分子が界面に飽和している事と分子あたりの面積を最小化することにより、通常の界面エネルギーの項を無視できる。従って、膜の平衡の形や揺らぎの大きさ、相転移などの系の定性的な振舞いは、この式が含む3つのパラメータ R_s^{-1} , κ , $\bar{\kappa}$ で特徴づけることができる。すなわちマイクロエマルションの構造形成要因を明らかにするためには、これらのパラメータを実験的に決めること、そしてその決定要因について議論することが非常に重要なのである。

3 AOT と水とデカンの系

以上のような観点からマイクロエマルションの構造形成要因を調べた例として、我々の研究グループによるイオン性界面活性剤 AOT (dioctyl sulfosuccinate sodium salt) と水、そして油としてデカンに関する研究を紹介する。この系はコサーファクタントや塩などを添加することなく広い組成範囲で一様になることから、これまで多くの研究がなされて来た系である。Fig. 2 は室温常圧における相図である。この三元系の構造については、これまで次のようなことが分かっていた⁵⁻⁹⁾。

- 1) AOT 分子の疎水基は2本で親水基ヘッドに比べて体積が大きいため、自発曲率が正である。すなわち界面活性剤が凝集すると、水を内側にする方向に曲がりやすい。そのため広い組成範囲で water-in-oil droplet 構造を形成する。
- 2) droplet サイズは AOT と水の体積比で決まる。これは水の体積が droplet の体積と、AOT の体積が droplet の表面積と関係しているからである。Fig. 2 の斜めの矢印は droplet サイズが一定のラ

Fig. 2 AOT, デカン, 水の三元系の室温常圧における相図。矢印上では水と AOT の組成比が一定で, droplet の半径が等しく濃度のみが変化する擬一元系描像が成り立っている。

インで、全体に対する AOT と水の体積分率の和を ϕ とする ($\phi = (\phi_{\text{AOT}} + \phi_{\text{water}}) / (\phi_{\text{AOT}} + \phi_{\text{water}} + \phi_{\text{decane}})$) と、 ϕ は droplet 濃度を表すと考える事ができる。すなわちこのライン上では、「擬一元流体系」と考えることができる。

- 3) Fig. 3 に, droplet 濃度と温度 T についての相図を示す。 $\phi < 0.4$ の「希薄 droplet」では温度上昇により相分離し, $\phi = 0.1$ 付近の組成で droplet 濃度揺らぎに起因する臨界現象を示す。この現象の臨界普遍性は単純流体系と同じ 3 次元 Ising である事が分かっており, 流体中に同一サイズの droplet が分散していると言う「擬一元流体系」の描像に一致する。

Fig. 3 水と AOT のモル比を 40.8 にした場合の droplet 濃度と温度に対する相図。(C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia, S.H. Chen & J. Rouch, *Phys. Rev. A*, 45, R5358 (1992))。

- 4) $\phi > 0.4$ の「濃厚 droplet」の場合は、温度上昇によりラメラ構造に転移する。

以上のことがらの他に、相転移温度より低温側に percolation line が存在すること、NaCl 等の塩を加えることにより温度上昇の効果を抑制することができること、 ϕ を上昇させるに従ってレオロジー的振舞いに異常が現れ $\phi = 0.6$ 付近に “glass-like transition” が起きることなど、様々な実験事実が知られている。そしてそれらにより、この系で温度による構造の変化は AOT の親水基ヘッドからの Na^+ イオンの解離度が上がることに起因していること、droplet 間に短距離の引力相互作用が働いていること等が明らかになっていた。

4 圧力の効果

圧力は温度と並ぶ重要な熱力学的パラメータであると言うことは、ヘルムホルツの自由エネルギーの変化 dF が次の形で書けることから分かる。

$$dF = -PdV - SdT \quad (2)$$

ここで P は圧力、 dV は体積変化、 dT は温度変化、 S はエントロピーである。従って温度変化だけでなく圧力変化も調べることにより、物質の性質がより明確にできる。また熱力学の教科書にもあるようにクラウジウス・クラペイロンの関係

$$\frac{dT}{dP} = T \frac{dV}{dH} \quad (3)$$

が成り立ち右辺は負になるのが普通なので、通常は温度の効果と圧力の効果が逆になる。

圧力は、応用的な面から見ても非常に重要である。例えば食品加工における圧力の利用は非常に幅広く行われており、ジャムやジュース、餅やお酒など圧力加工された商品が市場にも出回っている¹⁰⁾。更に深海では千気圧を超える圧力でも生きている生命体があるし、圧力を上げると麻酔が効かなくなる効果（麻酔作用の圧拮抗）も知られている。このような圧力効果の重要性に関わらず、圧力実験は温度に比べて格段に難しいため、ソフトマター系に関する研究例は多くないのが現状である。

その状況は AOT 系についても同様である。数少ない実験結果は相図の振舞いや臨界現象、電気抵抗測定等の圧力依存性は温度上昇と同様である事を示していることから¹¹⁻¹³⁾、この系の構造の圧力変化は温度変化と同じである、と信じられていたように思われる。しかしながら、上述したように熱力学的には温度と圧力は系の構造と物性に関して逆の働きをするのが普通であり、温度変化と圧力変化が同じである要因は自明ではない。また AOT、水、油の 3 元系の場合には油の種類によって違うのも特徴的である。温度上昇と圧力上昇が同じ働きを

する、すなわち温度・圧力相図で相境界の傾き dT/dP が正になるのは油としてデカンやオクタンなど疎水基チェーンが比較的長い場合であり、ブタンなど短い油を用いた場合は dT/dP が負になったり、あるいはもっと複雑な相図になることも分かっている¹³⁾。従ってこれらの結果から圧力効果は、温度変化のように親水基ヘッドからのイオン解離が原因ではなく疎水基側の変化が関係していることが示唆されるが、しかしその詳細については全く分かっていなかった。そこで我々は中性子小角散乱、X 線小角散乱、中性子スピンエコー法を用いてこの系の構造とダイナミクスの温度変化と圧力変化を調べ、それらを比較してミクロな要因を明らかにした。

5 中性子小角散乱

中性子小角散乱と X 線小角散乱はどちらも回折現象を用いて物質の構造を調べる方法だが、通常の結晶解析で行われる散乱角 ($2\theta = 10^\circ \sim 130^\circ$ 程度) に比べて非常に小さな角度 (通常は 1° 以内) で測定する点に特徴がある。波長 λ 、散乱角 θ 、繰り返し周期 d の間には次の Bragg の関係式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

が成り立っているので、 θ が小さいということは d が大きいということである。X 線や中性子の波長は通常 $1 \sim 7 \text{ \AA}$ 程度なので、小角散乱により数十 $\text{\AA}$ ～ 千 $\text{\AA}$ の構造の特徴を明らかにすることができる。

中性子と X 線はどちらも放射線の一種だが、物質の構造を調べるという立場から言えば大きな違いがある。それは X 線が主に原子核の周辺の電子雲によって散乱されるのに対して、中性子は原子核との相互作用により散乱されるという違いによる。X 線の散乱の強さはほぼ原子番号に比例するが、中性子の場合にはそうではない。原子核が違えば散乱能が大きく変わり、原子番号に比例しない。すなわち X 線では見るのが難しい軽元素でも観察することができる。また同位元素の違いを認識できることも特徴的である。従って、例えば水素を重水素に入れ替えることにより化学的性質をほとんど変えることなく中性子の散乱条件を変化させることができ、これによって精密な構造解析が可能となるのである。

その一つの例として、AOT 系で droplet 濃度 ϕ を変化させながら測定した例を紹介しよう¹⁴⁾。上述のように AOT 系の場合 droplet のサイズは水と AOT の体積分率で決まる事が知られていたが、これを実証することは実はそれほど簡単なことではない。それは、構造を空間に関してフーリエ変換したものである小角散乱のデータは、位相情報を含まないためダイレクトに実空間に変換できず、必ずモデルを立てて解析する必要があるからで

ある。特に難しいのがある程度以上の濃度の系（通常は散乱体の濃度が1%以上）の場合で、散乱体1個のフーリエ変換である形状因子 $P(Q)$ だけでなく、散乱体同士の相関からくる構造因子 $S(Q)$ も考慮する必要がある。散乱関数は通常（単分散の場合）これら2つの因子の積として表す事ができる。

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = P(Q)S(Q) \quad (5)$$

すなわち、小角散乱のデータを解析するためには、形状因子と構造因子それぞれについてモデルを立てて解析する必要があるのである。ここで形状因子についてのモデル化はそれほど困難ではないのだが、構造因子についてのモデル化は一般に難しい。そこで我々は「相対形状因子」という概念を導入することにより構造因子についての議論を避けて droplet 形状だけを議論できるようにし、それにより $\phi < 0.7$ の範囲で擬一元系描像が成り立っていることを示した。

マイクロエマルション系の場合、水と油に軽水素化物を用いるか重水素化物を用いるかにより中性子散乱コントラストを様々に変化させる事ができる。Fig. 4 の (a) と (b) はその例で、水に重水、油に軽水素化物を用い

Fig. 4 散乱振幅密度の droplet 中心からの距離 r による分布。(a) と (b) は中性子に対するもので、(a) は bulk contrast, (b) は film contrast に対応する。また (c) は X 線に対するものである。

た (a) は droplet の水滴の部分と周辺とのコントラストが見えるため、“bulk contrast”と呼ぶ。一方水、油のどちらも重水素化物を用いた (b) は水、油の部分と界面活性剤膜との差が見えるため“film contrast”と呼ばれる。

この bulk contrast の試料と film contrast の試料を中性子小角散乱で見た場合を考える。すると形状因子 $P(Q)$ は当然それぞれのコントラストに応じたもの（それぞれ $P_{\text{bulk}}(Q)$, $P_{\text{film}}(Q)$ とする）になるが、コントラストの違いによって物理的性質が同じなら構造因子 $S(Q)$ は同じはずである。従ってそれぞれの小角散乱プロファイル $I_{\text{bulk}}(Q)$, $I_{\text{film}}(Q)$ の比を取ると、構造因子に依存しない次の表式になるであろう。

$$R(Q) = \frac{I_{\text{bulk}}(Q)}{I_{\text{film}}(Q)} = \frac{P_{\text{bulk}}(Q)}{P_{\text{film}}(Q)} \quad (6)$$

我々はこの $R(Q)$ を相対形状因子と名付けた。

実験は日本原子力研究所の研究用原子炉 JRR-3M に東京大学物性研究所が設置している中性子小角散乱装置 SANS-U を用いて行った。AOT と水の混合比はモル分率が 1 : 38.2 になるようにし、これらのデカンに対する体積分率 ϕ が 0.05 ~ 0.75 の範囲内になるように bulk contrast, film contrast それぞれについて調整し、各試料からの小角散乱を測定した。

Fig. 5 は bulk contrast, film contrast それぞれについての散乱プロファイルと、これらの割り算から得た相対形状因子 $R(Q)$ のプロファイルである。また Fig. 6 にこの相対形状因子のプロファイルの droplet 濃度依存性を示す。これから明らかなように、 $\phi < 0.7$ でそれらはほ

Fig. 5 $\phi=0.25$ の試料の bulk contrast (○), film contrast (□) からの中性子小角散乱データと、これらから得られた相対形状因子 (●)。

Fig. 6 相対形状因子の droplet 濃度依存性。

ば一致するプロファイルとなった。すなわち相対形状因子の比較と言う実験結果だけから、水滴の形状は水滴濃度によらない、すなわち「擬一元系流体系」の描像が正しい事を示す事ができた。

次に、中性子小角散乱を用いて濃厚 droplet ($\phi = 0.6$) 構造が温度上昇、圧力上昇によりどのように変化するかを調べた^{15,16)}。Fig. 7 は温度上昇による中性子小角散乱プロファイルの変化で、中性子ビームを当てる位置を変えて試料上部と下部を別々に測定している。ここでは温度変化のみを示しているが、圧力変化もほぼ同様である。室温常圧においては均一な droplet 構造なので、試料の位置によらずに幅の広い単一ピークのプロファイルとなる。そしてこのピークは温度上昇、圧力上昇によって強度を減じながら高角側にシフトする。試料下部においては、ある温度・圧力から $Q = 0.09 \text{ Å}^{-1}$ 付近にラメラ構造に由来する新たな鋭いピークが現れる。一方試料上部はややピークがブロードになりピーク位置がシフトするが大きな変化はない。この状況を特徴づけるために、プロファイルを次のモデルにより説明を試みた。

$$I(Q) = \frac{A}{C_0 + C_2 Q^2 + C_4 Q^4} \quad (7)$$

Teubner and Strey により導かれたこの関数形は、次の相関関数

$$g(r) = \frac{d}{2\pi r} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \sin\left(\frac{2\pi r}{d}\right) \quad (8)$$

のフーリエ変換になっている¹⁷⁾。すなわち水と油の領域が交互に並んでいてその相関が距離とともに減少していくような構造を表している。droplet や bicontinuous 等の構造にはよらない現象論的な散乱関数であるため詳細

Fig. 7 濃厚 droplet 相の中性子小角散乱プロファイルの温度依存性。上は試料の上部に、下は試料の下部にビームを当てて得られたもので、高温相が2相に分離していることが分かる。

な評価はできないが、おおまかな傾向を調べるのに適している。

(7)式でフィッティングして得られる結果から、系の特徴的な長さ d と相関距離 ξ を次のように求める事ができる。

$$d = 2\pi \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{C_0}{C_4}} - \frac{C_2}{2C_4} \right) \right]^{-1/2} \quad (9)$$

$$\xi = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{C_0}{C_4}} + \frac{C_2}{2C_4} \right) \right]^{-1/2} \quad (10)$$

実験から得られた d の温度変化、圧力変化を Fig. 8 に示す。 d は温度上昇と圧力上昇によりいったん小さくなるが、ラメラのピークの出現とともに増大に転じ、ラメラのピークの成長が止まる温度・圧力で d の増大も終わる。従って d が最小となる (ラメラのピークが出現する) 温度と圧力を転移開始温度 (T_s)・圧力 (P_s)、 d の増

Fig. 8 特徴的長さ d の温度変化 (○は droplet 相, △はラメラ相) と圧力変化 (●は droplet 相, ▲はラメラ相)。上の横軸は温度, 下の横軸は圧力で, 縦の点線は転移開始温度・圧力と転移終了温度・圧力を表している。

大が止まる温度と圧力を転移終了温度 (T_f)・圧力 (P_f) と呼ぶ。この結果から, 少なくとも d の変化に関しては温度変化と圧力変化にはほとんど違いがないことが分かる。また Fig. 8 に d と ξ の比で与えられるパラメータ D (系の乱れ具合を表す指標で, disorder parameter と呼ぶ) の温度変化, 圧力変化を示す。これによると D は T_s と P_s において 0.446 を越えることが分かるが, この値は経験的に droplet 構造と bicontinuous 構造を分ける値であることが知られている。以上の結果より, 温度上昇, 圧力上昇によりいずれも droplet 構造は 2 相に転移し, 試料上部は bicontinuous 構造に, 試料下部はラメラ

Fig. 9 disorder parameter の温度変化○と圧力変化●。上の横軸は温度, 下の横軸は圧力で, 縦の点線は転移開始温度・圧力と転移終了温度・圧力を表している。

構造になることが確認できた。

6 X線小角散乱

前述したように X 線は電子雲の分布を見る手法であるという点で中性子と違う情報が得られるが, それ以外にも重要な特徴がある。それは中性子に比べて線源の強度が非常に強いこと (特にシンクロトン放射光を用いた場合), そして波長分解能や角度分解能が高い「良質」なデータが得られることである。従って中性子を用いた場合に比べて, 散乱プロファイルの詳細な解析に向いている。我々はこの特徴を用いて X 線小角散乱プロファイルの温度変化と圧力変化を比較して, AOT 系の構造の温度変化と圧力変化のミクロスコピックな要因の違いについて議論することができた¹⁸⁾。

実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 Photon Factory のビームライン BL-40 B2 の X 線小角散乱装置を用いて行った。試料は AOT と水のモル分率が 1:40.8 で, ϕ が 0.6 のものを用いている。試料調整はデカンに軽水素化物のみを用いている以外, 中性子小角散乱の場合と同様である。

Fig. 10 に X 線小角散乱プロファイルの 24℃における

Fig. 10 X 線小角散乱プロファイルの圧力変化の例。

Fig. 11 濃厚 droplet 構造の X 線小角散乱プロファイルモデルによりフィッティングした例。

圧力依存性を示す。室温常圧において $Q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に幅の広いピークが見られるが、これは droplet 間の相関に由来するものである。また圧力が 30 MPa 以上では、中性子小角散乱で見られたようにラメラ構造の繰り返し周期に対応する高角側のピークが見える。ただし X 線小角散乱用の高压セルは試料下部のみを見ているため、ラメラ構造からの散乱のみが見えている。我々はこのプロファイルの、特に転移点以下における変化の様子をモデルを用いて解析し、フィットパラメータの温度依存性と圧力依存性を比較してその違いを浮き彫りにすることにした。

Fig. 11 に、droplet 構造からの X 線小角散乱プロファイルの例を示す。X 線に対する散乱振幅密度分布は Fig. 4(c) のようになっているので、本来は水とデカンの散乱振幅密度差だけでなく AOT 膜とデカンの散乱振幅密度差からの散乱も考える必要があるが、水とデカンからの散乱の方が相対的に大きいので次の式で近似できる。

$$I(Q) = L(Q) + P(Q)S(Q) \quad (11)$$

ここで $P(Q)$, $S(Q)$ は droplet の形状因子とその相関から来る構造因子であり、 $L(Q)$ は AOT 分子の濃度揺らぎに由来するものである。形状因子については中性子小角散乱の結果より球状 droplet からの散乱の式を用いる¹⁹⁾。

構造因子に関しては、他の実験結果から水滴間に短距離の引力ポテンシャルが存在する事が分かっているので、半径 R_0 の硬い核とその外側のわずかの範囲に及ぶ深さ Ω の井戸型ポテンシャルを含む系に対する構造因

子の表式を採用する²⁰⁾。その式はやや複雑だが解析的な形をしているので、そのまま実験データへのフィッティングが可能である。Fig. 11 のデータ点に重なる曲線はそのフィッティングの結果で、データと良く一致していると同時に得られたフィットパラメータも reasonable な値であり、フィッティングとモデルが正しい、と考えて良い。

この解析から得られた、(a) droplet 間距離 $2R$ (R は droplet 間ポテンシャルの到達距離を表すが、この組成では droplet はほぼ最密充填されているので $2R$ を droplet の中心間距離と解釈して良い) と (b) droplet の hard core の半径 R_0 の圧力依存性を Fig. 12 に示す。これは、いくつかの温度に対して得られたデータを転移開始圧力 P_s を基準にした圧力の関数として表している。(a) の振舞いは中性子小角散乱で得られた特徴的長さ d の圧力依存性 (Fig. 8) と consistent であり、このことから d が droplet 間距離に対応することが分かる。また

Fig. 12 X 線小角散乱により得られた、droplet 間距離 $2R$ 、ラメラの面間隔 d_L 、droplet の水の部分の半径 R_0 の温度、圧力依存性。横軸は転移開始圧力により規格化した圧力を表している。

Fig. 13 X線小角散乱により得られた、droplet 間の引力ポテンシャル Ω の温度、圧力依存性。横軸は転移開始圧力により規格化した圧力を表している。

同じ系に対して中性子小角散乱実験と X 線小角散乱実験を行い違うモデルで解析したが、この事実がこれらのモデルの間の関係とそれぞれの解析の妥当性を示している。

Fig. 13 には、droplet 間の近距離引力ポテンシャルの深さ Ω の圧力依存性を、Fig. 12 と同様に P_s を基準にした圧力の関数として表した。データのばらつきは大きいものの圧力を上げれば Ω が小さくなる、すなわち引力が強くなる傾向が出ていることは明らかなのに対し、温度による違いは現れない。すなわちこの実験結果から、droplet 間の引力は温度には依存しない一方で、圧力により増大することが分かった。すなわち、Fig. 14 に示すように疎水基間の引力の増大が、droplet からラメラへの構造変化の原因であると解釈できる。第5節に記したように、AOT 系の温度変化のミクロな要因は親水基ヘッドからのイオン解離であると考えられていたが、圧力では疎水基側が変化していることが示唆されていた。今回の実験結果はその予想に対する実験的な証拠を提示したことになり、構造形成要因を明らかにする上で重要な結果が得られたと言って良いのではないだろうか。

別の面から見て重要なことは、ミクロな要因が違っていても関わらず、セミミクロなスケールではほぼ同様の相転移が起こっていることである。これはセミミクロスケールの構造形成と相転移を記述するにはある程度粗視化したモデルを用いてミクロな変化を繰り返してしまっても良い事を意味する。すなわち、式(1)で特徴づけられるような現象論的モデルで系の振舞いが記述できることを正当化していると言って良いように思われる。

Fig. 14 圧力により droplet からラメラ構造になるメカニズムの模式図。圧力上昇により AOT の疎水基間の引力が増大し、それによってフラットな膜が形成される。

7 中性子スピネコー

第2節で述べたように、マイクロエマルション系の構造形成を記述するためには、界面活性剤膜の曲げ剛性率 κ と、saddle-splay 剛性率 $\bar{\kappa}$ 、及び自発曲率 R_s^{-1} を実験的に定めることが重要である。その方法としてはマクロスコピックな方法や中性子小角散乱による方法などいくつか試みられているが、最も直接的で信頼性が高いのは中性子スピネコーを用いる方法である。

中性子非弾性散乱の方法の一つである中性子スピネコー法は、1970 年頃にハンガリーの Mezei により考案された²¹⁾。通常の中性子非弾性散乱は、中性子飛行時間分析や結晶による分光によって試料で散乱される前後の中性子のエネルギー変化を調べるが、一般にこれらの方法は波長分解能とエネルギー分解能が直接結びついている。そのためエネルギー分解能を上げようとすると波長分解能も上げなければならなくなり、中性子強度を落と

さずエネルギー分解能を上げるには限界がある。それに対して中性子スピネコー法は、中性子スピンの磁場中の Larmor 歳差運動を時間の「ものさし」として利用することにより、波長分解能を変えずにエネルギー分解能を良くすることができる。測定可能なエネルギー分解能は通常の中性子非弾性散乱で典型的な μeV 程度より 2~3 桁小さく、 neV 程度まで測定できる。すなわちマイクロエマルションのような比較的大きな構造のゆっくりした運動を調べるのに向いている。その他測定データとして、運動量 Q と時間 t の関数である中間相関関数 $I(Q, t)$ が与えられるため、緩和現象を理解するのに適しているという特徴がある。更に第5節で述べたように、水と油を重水素化することによって界面活性剤からの散乱のみに注目することができる。以上のことから中性子スピネコーは、マイクロエマルションの界面活性剤膜の動的振舞いを調べるには最適な方法だと言えるのである。

実験は、東京大学物性研究所が JRR-3 M に設置する中性子スピネコー装置 ISSP-NSE を用いて行った²²⁾。我々は希薄 droplet 相と濃厚 droplet 相の試料双方を用意してそれぞれの温度変化、圧力変化を測定し、consistent な結果を得ているが、スペースの関係もあるのでここでは希薄 droplet 相で得られた結果のみを紹介する^{23, 24)}。濃厚系の結果について興味のある方は、別の解説記事を参照して頂きたい²⁵⁾。

試料は AOT と水のモル分率を 18.4 とし、水、デカンそれぞれについて重水素化物を用いて AOT の膜のみが見えるようなコントラスト (film contrast) とした。droplet の体積分率はおよそ 0.1 とし、中性子小角散乱測定により droplet 半径 R_0 とその多分散度 p 、及び常圧 ($P=0.1\text{ MPa}$) における相分離温度 $T=59^\circ\text{C}$ と室温 ($T=25^\circ\text{C}$) における相分離圧力 $P=43\text{ MPa}$ を決めた。

実験は、圧力を常圧に固定して温度を $T=10^\circ\text{C}$ から 65°C まで変化させた“Temperature Run”と温度を室温に固定して圧力を 0.1 MPa から 60 MPa まで変化させた“Pressure Run”と 2 系統行って、結果を比較した。

中性子スピネコーで得られる典型的なデータの例を、Fig. 15 に示す。横軸はエネルギー遷移のフーリエ変換で、時間と同じ次元を持つ。縦軸は中間相関関数 $I(Q, t)$ で、時刻ゼロにおける空間相関 $I(Q, 0)$ (すなわち中性子小角散乱により得られるデータと同じもの) が時間とともに減少する様子を表していると考えられる。すなわち中間相関関数とは、ある波数 Q に対応する長さの空間相関の、時間相関関数を見ていると解釈できる。

このプロファイルを理解するには、Milner and Safran が提案し、AOT 系について Huang らが適用したモデル

Fig. 15 中性子スピネコーで得られる中間相関関数の例。

を用いる^{25, 26)}。これは droplet の変形を球面調和関数で展開し、それぞれの変形モードが特有の時定数を持つと言うモデルである。これによると中間相関関数は次のように書く事ができる。

$$I(Q, t) = \left\langle \exp(-\Gamma_0 t) V_s^2 (\Delta\rho)^2 \left[f_0(QR) + \sum_{l \geq 2} \frac{2l+1}{4\pi} f_l(QR) \langle |u_l|^2 \rangle \exp(-\Gamma_l t) \right] \right\rangle \quad (12)$$

ここで V_s は droplet の体積、 $\Delta\rho$ は界面活性剤膜の中性子散乱密度、 f_l は l 次の変形に関する形状因子で、 Γ_l はその変形の緩和時間の逆数である。ここで、特に最低次の変形モードである $l=2$ は球がピーナッツ状に変形する事を示す。これより大きい次数のモードは当然より複雑な変形を表すが、対応する空間スケールも小さくなるためここで測定している Q レンジでは見えないはずである。従って今の解析では高次の変形モードを考慮する必要はなく、 $l=2$ だけを考えれば良い。よって中間相関関数は簡単に次の形で近似できる。

$$I(Q, t) = I(Q, 0) \exp(-(D_{tr} + D_{def}(Q)) Q^2 t) \quad (13)$$

ここで D_{tr} は droplet の並進拡散に、 D_{def} は変形拡散に関する拡散係数である。 D_{def} は Q の関数として次の形に書ける。

$$D_{def}(Q) = \frac{5\Gamma_2 f_2(QR_0) \langle |u_2|^2 \rangle}{Q^2 \left[4\pi [j_0(QR_0)]^2 + 5f_2(QR_0) \langle |u_2|^2 \rangle \right]} \quad (14)$$

実験で得られる中間相関関数を式(13)でフィッティングして D_{tr} と $D_{def}(Q)$ を求め、得られた D_{def} を式(14)で

フィットして $l=2$ の変形に対応する decay rate Γ_2 を求める。この Γ_2 と中性子小角散乱から得られた droplet 半径 R_0 、及び droplet の内部と外部の粘性係数を用いることにより、界面活性剤膜の曲げ剛性率 κ を求める事ができる。

Fig. 16 に、得られた曲げ剛性率 κ の温度依存性と圧力依存性を示す。横軸は室温常圧と相分離点で規格化してある。このグラフより、温度上昇により κ が減少するのに対して、圧力を上げることにより増加することは明らかである。すなわち、温度を上げると界面活性剤膜は柔らかくなるのに対して、圧力上昇により堅くなる事が分かった。

これがどのような要因によるのかを、前述した界面活性剤膜の構造の温度・圧力依存性と関連付けて考えてみよう。Fig. 17 に模式的に示したように、温度上昇により影響を受けるのは界面活性剤の親水基ヘッドの部分である。ここからカウンターイオン (Na^+) が解離して親水基ヘッド間に静電的な斥力が生じ、親水基ヘッドの占める面積が増大する。これにより自発曲率が変化するが、それだけでなく界面活性剤分子の自由体積が増大して、分子運動に関するエントロピーも増大するであろう。その効果は、「エントロピー力」として膜の剛性率、すなわち「曲げようとする力」に対する応答に影響する。実際に我々はこの効果を考慮したミクロスコピックなモデル²⁸⁾を適用して、 κ の温度変化を説明することができた。(Fig. 16 の実線)

では、圧力の影響はどのように効いてくるか。前述の

Fig. 16 曲率剛性率 κ の温度 (○)、圧力 (■) 依存性。図中の縦線は室温常圧と相分離点を表し、この両者で温度と圧力を規格化して比較している。実線はミクロスコピックなモデルにより説明した κ の温度変化で、破線は同じモデルを用いて圧力依存性を計算したものである。

Fig. 17 温度変化と圧力変化による膜の構造変化の模式図。温度上昇によりイオン解離が進行して自発曲率が小さくなるのに対して、圧力では疎水基側が変化して自発曲率が減少する。

ミクロなモデルでは圧力上昇により droplet 間の引力が増えるとしていたが、これは AOT の疎水基間の引力相互作用が増大すると言い換えることができる。あるいは、AOT の疎水基とデカン分子が隣り合うよりも、AOT 分子同士が隣り合った方がエネルギー的に安定になる、と言い換えても良い。AOT の疎水基間の引力が増大すれば、当然 AOT 膜は曲げにくくなり曲げ剛性率 κ は大きくなる。これを温度変化の場合と同様にミクロスコピックなモデルにより曲げ剛性率の圧力依存性を説明しようとしたのが、Fig. 16 の破線である。ここでは界面活性剤分子間の相互作用に圧力依存性を仮定してフィッティングしているが、圧力とともに引力が増大すると言う結果が得られた。すなわち中性子スピンエコーによるダイナミクスの測定とそれによる曲げ剛性率 κ の温度変化・圧力変化に伴う振舞いは、X 線小角散乱で得られた構造変化のミクロな描像と一致する事が分かった。

8 おわりに

以上のように我々は、中性子小角散乱、X 線小角散乱、中性子スピンエコーを組み合わせることにより、

AOTと水、デカンを混合したマイクロエマルジョンの構造的な特徴を明らかにし、温度変化、圧力変化による構造変化の要因を分子レベルから解き明かすことができた。特に両親媒性分子の作るセミマイクロ構造の圧力による変化の要因をミクロスケールから明らかにした事は、今後様々な応用研究における未解決な問題へのインパクトを与えることが期待できる。

また、この結果はマイクロエマルジョン系の振舞いに関する現象論的な理解にも貢献できたと思われる。第2節で述べたように、Helfrichのモデルによれば系の振舞いは界面活性剤膜の曲げ剛性率 κ と、saddle-splay 剛性率 $\bar{\kappa}$ 、及び自発曲率 R_s^{-1} により記述できると言われている。しかし界面活性剤膜は流体膜なので、ずり変形に対する応答に対応する saddle-splay 剛性率 $\bar{\kappa}$ は無視してよいと考えるのが普通である。だとすれば、 κ が温度と圧力により逆方向に変化するにも関わらず同じ構造変化が起きるのはなぜなのか。Helfrichのモデルはどこまで適用可能なのか。この問題を更に深めていくことにより、今後のセミミクロスケールの物理学の発展に寄与する事ができるのではないだろうか。

謝辞

この一連の研究は、筆者らが広島大学総合科学部在籍中に行ったものである。その中で多くの共同研究者の協力を得ているが、特にマイクロエマルジョン系の研究の面白さをご教示いただいた好村滋洋名誉教授と、長年中性子スピネコー装置の開発研究を行ってきた武田隆義教授に感謝したい。また(株)光高圧機器の小泉光男社長には、様々なタイプの高圧セルの設計、製作をして頂いた。彼の仕事が無ければ、この研究は成り立たなかったであろう。更に名古屋工業大学の岡林博文名誉教授には、化学の素養のない我々のために界面活性剤の精製や取扱い方法などについて詳しくご指導いただいた。中性子散乱実験は東京大学物性研究所の、X線散乱実験は高エネルギー加速器研究機構の実験審査委員会の承認の元に行っている。更に科学研究費補助金、日産科学振興財団、山田科学振興財団の助成も受けている。ここに合せて謝意を表したい。

文 献

- 1) I.W. ハムレー, ソフトマター入門, シュプリンガー・フェアラーク東京 (2002)

- 2) 好村滋洋, 日本物理学会誌, **54**, 164 (1999).
- 3) S.A. サフラン, コロイドの物理学, 吉岡書店, (2001).
- 4) W. Helfrich, *Z. Naturforsch.*, **28 c**, 693 (1973).
- 5) S.H. Chen, J. Rouch, F. Sciortino & P. Tartaglia, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10855 (1994).
- 6) C. Cametti, P. Codastefano, P. Tartaglia, S.H. Chen & J. Rouch, *Phys. Rev. A*, **45**, R 5358 (1992).
- 7) M. Kotlarchyk, E.Y. Sheu & M. Capel, *Phys. Rev. A*, **46**, 928 (1992).
- 8) M. Kotlarchyk, S.H. Chen, J.S. Huang & M.W. Kim, *Phys. Rev. A*, **29**, 2054 (1984).
- 9) S.H. Chen, S.L. Chang & R. Strey, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1907 (1990).
- 10) N.S. Isaacs ed., *HIGH PRESSURE FOOD SCIENCE, BIOSCIENCE AND CHEMISTRY*, The Royal Society of Chemistry, UK (1998).
- 11) M.W. Kim, J. Bock & J.S. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 46 (1985).
- 12) J. Eastoe, B.H. Robinson & D.C. Steytler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **86**, 511 (1990).
- 13) J. Eastoe, W.K. Young, B.H. Robinson & D.C. Steytler, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2883 (1990).
- 14) M. Nagao, H. Seto, M. Shibayama & N.L. Yamada, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 602 (2003).
- 15) M. Nagao & H. Seto, *Phys. Rev. E*, **59**, 3169 (1999).
- 16) M. Nagao, H. Seto, T. Takeda, & Y. Kawabata, *J. Chem. Phys.*, **115**, 10036 (2001).
- 17) M. Teubner & R. Strey, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3196 (1987).
- 18) H. Seto, D. Okuhara, Y. Kawabata, T. Takeda, M. Nagao, J. Suzuki, H. Kamikubo & Y. Amemiya, *J. Chem. Phys.*, **112**, 10608 (2000).
- 19) Y.C. Liu, S.H. Chen & J.S. Huang, *Phys. Rev. E*, **54**, 1698 (1996).
- 20) M. Kotlarchyk & S.H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2461 (1983).
- 21) F. Mezei, ed., *Lecture Notes in Physics.*, Vol. 128 Springer Verlag, Berlin (1980).
- 22) T. Takeda, S. Komura, H. Seto, M. Nagai, H. Kobayashi, E. Yokoi, C.M.E. Zeyen, T. Ebisawa, S. Tasaki, Y. Ito, S. Takahashi & H. Yoshizawa, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, **364**, 186 (1995).
- 23) Y. Kawabata, H. Seto, M. Nagao & T. Takeda, *J. Neutron Res.*, **10**, 131 (2002).
- 24) Y. Kawabata, M. Nagao, H. Seto, S. Komura, T. Takeda, D. Schwahn, N.L. Yamada & H. Nobutou, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- 25) 長尾道弘, 瀬戸秀紀, 高圧力の科学と技術, **11**, 234 (2001).
- 26) S.T. Milner & S.A. Safran, *Phys. Rev. A*, **36**, 4371 (1987).
- 27) J.S. Huang, S.T. Milner, B. Farago & D. Richter, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2600 (1987).
- 28) A. Wüger, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 337 (2000).