



Title	Percolation Phenomenon and Water Dynamics in Water/AOT/Dacane Microemulsions as Studied by Nuclear Magnetic Resonance.
Author(s)	片岡, 宏
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39949">https://hdl.handle.net/11094/39949</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	片 岡 宏
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 9 3 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Percolation Phenomenon and Water Dynamics in Water / AOT / Dacane Microemulsions as Studied by Nuclear Magnetic Resonance. (水/AOT/デカン系マイクロエマルジョンにおけるパーコレーション現象と水分子の動態の核磁気共鳴による研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中村 亘男  (副査) 教 授 渡 會 仁 教 授 大野 健 助教授 江口 太郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

水/界面活性剤/油の3成分系マイクロエマルジョンにおけるパーコレーション現象の本性を理解するため、水滴構造を形成するD<sub>2</sub>O/AOT/デカンの系 ([D<sub>2</sub>O]/[AOT]=40.8, 水滴の平均半径6nm) について、電気伝導率( $\sigma$ )と水の拡散係数( $D_s$ )の温度( $T$ )依存性および体積分率( $\phi$ )依存性を広範囲( $15 < T < 50^\circ\text{C}$ ,  $0.075 < \phi < 0.605$ )にわたって測定した。

(1)この系の電気伝導率( $\sigma$ )は $0.139 < \phi < 0.605$ の範囲で急激に $10^5$ 倍増加し、パーコレーション温度( $T_p$ )近傍で $\sigma \propto |T_p - T|^{1.2 \pm 0.2}$  ( $T < T_p$ ,  $\phi < 0.40$ ) および  $\sigma \propto |T - T_p|^{1.8 \pm 0.3}$  ( $T > T_p$ ) のべき乗則に従う。このことから $T < T_p$ では水滴の運動が電気伝導を支配する動的パーコレーションが実現しており、 $T > T_p$ では電気伝導に効く水滴の運動がない、静的なパーコレーションの状態にあると考えられる。また $\phi > 0.40$ ,  $T < T_p$ の領域において $\sigma \propto |T_p - T|^{1.7 \pm 0.3}$  という関係が成立しており、この領域で新規な動的パーコレーション過程が存在する可能性がある。これらのパーコレーションの現象は、複数の水滴が集合してクラスターを形成することに密接に関係づけられる。クラスター形成の標準エンタルピーおよびエントロピーを見積もると $\Delta H_d^\circ \sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_d^\circ \sim 0.40 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となり、エントロピー項がクラスター形成の駆動力となっている。 $\sigma$ の周波数依存性および温度依存性から、 $\phi = 0.316$ の場合複数の水滴で構成されたクラスターの再配列速度( $1/T_R$ )が $31.6^\circ\text{C}$ 以下で $10^3 - 10^4 \text{ Hz}$ であり、温度上昇に伴い増大することがわかった。

(2)パルス磁場勾配NMR(PFG-NMR)法を用いてこの系における水分子の拡散係数 $D_s$ を測定し、 $D_s \propto |T_p - T|^{0.4 \sim 1.1}$  ( $T < T_p$ ),  $D_s \propto |T - T_p|^{0.6 \sim 1.4}$  ( $T > T_p$ ) の関係式を得た。 $23^\circ\text{C}$ 以下では水分子の拡散は油中の水滴全体の動きに支配されており、 $40^\circ\text{C}$ 以上では分子そのものが拡散するためのなんらかの経路が形成されと考えられる。またスピン格子緩和時間( $T_1$ )の測定から、D<sub>2</sub>O, Na<sup>+</sup> およびデカン分子の並進および回転運動(相関時間  $\tau_c < 10^{-8} \text{ s}$ )は水滴の運動よりもずっと速く、従って局所的な分子間の相互作用は電気伝導率のパーコレーションや水滴クラスターの構造変化に直接関係しないことがわかった。

(3)パーコレーション領域における電気伝導率と水の拡散係数を定量的に関係づけることを目的として、3次元立方格子(格子サイズ $L=20, 30, 50$ )について、水滴の存在確率 $\phi$ を変化させて動的パーコレーションのモンテカルロシミュレーションを行なった。その結果、水滴の運動によって制限された電荷担体の拡散係数 $D$ は、パーコレーションポイント $\phi_p$ 以下でも零でない値をもち、 $\phi_p$ 近傍で急激に増大すること、水滴クラスター再配列の速度 $T_R^{-1}$ を変

化させたとき  $\Phi < \Phi_p$  でスケーリング則  $D \propto (1/T_R) |\Phi - \Phi_p|^{2.0 \pm 0.3}$  が成立することがわかった。この動的パーコレーションモデルでの電荷担体の拡散過程は、現実の系における水の拡散よりも系全体の電気伝導率によりよく対応していることがわかった。

## 論文審査の結果の要旨

種々のマイクロエマルションにおいて、室温附近の狭い温度範囲でその電気伝導度が飛躍的に上昇する現象が見出されており、この現象はパーコレーション理論によって説明されているが、その本質についてはほとんど理解が進んでいない。本論文は、water-in-oil 型の代表的なマイクロエマルションの一つである  $D_2O/AOT/n$ -デカン系のマイクロエマルションにおける電気伝導の異常な振舞いと、それに関連してマイクロエマルション（水滴）中の水分子の動的挙動を交流電気伝導度測定、核磁気共鳴（NMR）測定およびモンテカルロ法シミュレーションによって研究したもので、この系の電気伝導度が室温以上で飛躍的に増大し、それと同時に水分子の拡散系数が急激に増大すること、これら二つの物理量の間には 1 : 1 の対応が成り立っていないことを見出した。三次元格子にダブルランダムウォーカーを設定した単純なパーコレーション系のモデルに対するモンテカルロシミュレーションの結果から、水滴が集合することによって形成されるクラスターが動的な変形と再編成を繰り返すことによって電荷担体（ $Na^+$  と考えられる）に対するパスが形成され、電気伝導度がジャンプすると予測された。シミュレーションの結果に基づいて電気伝導度および NMR の測定結果を総合的に分析し、水分子の拡散は水滴内にとどまらず、クラスター全体にわたって起こっていること、異なる水滴の間で水分子の交換が頻繁に起こるようになって初めて電荷担体の大規模な輸送、すなわち電気伝導のパーコレーションが実現することを指摘するに至った。以上のように、本論文はマイクロエマルションの電気伝導機構の解明につながる新しい情報を提供しており、今後の研究の発展に大いに貢献すると考えられるので、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。