

第四章 散射技术

张 剑 敬登伟 马利静

胶体化学中分子组织和结构的测定是研究物理性质和分子结构之间关系的一个重要方面。散射技术是获取胶体粒子的大小，形状及结构定量信息最有效的方法。因为散射技术（例如，光，X-射线或中子）以入射线和粒子之间的关系为基础。胶束，微乳液及其它的分散胶体的粒径范围在 $10 - 10^4 \text{ \AA}$ 左右，因此如果入射线波长在此范围内，将会得到很有价值的信息。因此，粒径在 10^2 \AA 的微乳液或胶束粒径由 X-射线($\lambda = 0.5 - 2.3 \text{ \AA}$)或中子($\lambda = 0.1 - 30 \text{ \AA}$)测定较好。对于较大的胶体颗粒，则由 λ 在 $4000-8000\text{\AA}$ 的光散射法测定最好。此外，对于衍射角为 θ ，晶格面间距为 d 的波长为 λ 的入射波，有 Bragg 方程：

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

由 4.1 式可看出微乳液液滴等这类小粒子会在小角度下散射。由此小角度中子散射将是对该体系非常有用的一种方法[1]。

尽管第一台中子衍射反应器始建于 1940 年代末，1950 年代初。关于用中子散射来研究凝聚材料的报道却直到 70 年代后期才出现。在最近的这二十年内，随着大功率中子发生设备的发展以及大面积检测器及高辨识度分光计技术方面的进步，SANS 已经变为一种更加实用的技术，特别地是在研究胶束，微乳液和液晶的构成方面。SANS 是较新的也是测试分子聚集结构的一个强有力的工具。

在下述几个部分中我们将就散射理论和 SANS 数据分析方法做一个总结。

4.1 背景知识简介

4.1.1 中子

中子是一个不带电(电中性)的质量约为 $1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (是电子的 1,839 倍)，磁矩为 -1.913 核磁子，自旋量子数为 $1/2$ 的亚原子粒子。当中子被限制在原子核内部时是稳定的，而当其以自由粒子形式存在时则平均寿命仅在 1000 秒左右。中子和质子几乎占了整个原子核的质量，因此他们都被称为核子。中子依照他们的波长和能量分类。短波长($\lambda \sim 0.1$

的中子称为超热的，较长的波长的($\lambda \sim 10$ 称为"热的"和"冷的"。通过对中子发生设备如反应堆和散裂源的调节可以控制中子的波长至预期的范围内。

中子与物质通过强，弱电磁和重力的交互作用互相影响。然而，正是由于这两个力的相互作用（强的短程核力和它们的磁矩）使中子散射成为探索凝聚物结构的独特技术

在微观结构和动力学的研究中，中子较其它散射技术的显著优越性在以下几个方面：

- 中子是不荷电的，因而他们可以穿透大量的物质。他们靠强核力与研究材料的核子相互作用。
- 中子的磁矩与原子范围内磁性空间的变化相对应。因此他们很适合于研究磁性结构，及自旋体系的波动和激发。
- 中子的能量和波长通常可以同时满足凝聚材料结构形成及激发对能量和波长范围的要求。下面德布罗意方程知，波长 λ 与中子运动速度有关

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (4.2)$$

其中， h 是 Planck's 常数(6.63×10^{-34} J s)， v 是粒子的速度
相关的动能为

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \text{ or } E = \frac{h^2}{2(m\lambda)^2} \quad (4.3)$$

由于波的能量和波长取决于中子的速度，因而有可能通过飞行时间技术来选择特定的中子波长。

- 中子的存在不会对检测体系产生明显的干扰，因此中子散射实验的结果可以被清楚地解释。
- 中子无破坏性，甚至可用来检测精细的生物材料。
- 中子的高穿透力使其可以检测大体积的材料，并且不易受样品环境的影响（例如高压，温度和磁场）。
- 中子散射来自于材料原子核的互相影响而非电子云。这也就意味着原子的散射力(横截面)与原子序(数)关系不大（原子序数是原子中质子的数目或电子的数目，因为原子是呈中性的），不像 X-光散射和电子其散射能力随原子数成比例地增加。因此，通过中子散射，可将较轻的如氢原子同高原子序数的原子区别开。与此类似，在周期表中相邻元素的中子散射通常有实质性的不同因而可以被区分。中子散射对核的依赖性甚至使得同一

原子的各同位素也可通过散射区分开来，这样就可以通过使用同位素对材料的各部分作标记来对其进行考察。

4.1.2 中子源

中子束的生产有两种方式：基于反应堆中子源的核裂变，或基于加速器中子源的散裂。下面就这些工艺做一个简短的描述。其中特别参考了目前世界上最著名的两个中子来源地，法国 Grenoble 的 Institut Laue Langevin(ILL)[2]，和英国 Didcot 的 Rutherford Appleton 实验室的 ISIS 设备 [3]。

- **基于反应堆的中子源：**传统的中子是通过可产生高亮度中子的优化的核反应堆裂变产生的。在该过程中，铀 235 核在吸收了热中子后裂变为碎片同时蒸发出一个高能的中子流。(因此有术语“稳态”或“连续的”中子源)。在周围的减速器中高能中子热能化至兆电子伏后，发射出一个宽范围波长的光束。使中子流与“热源”达到热平衡(在 ILL 中热源通常为自加热的 2400 K 的石墨堆)即可使中子能量分布升高，使用“冷源”如 25 K 液态氘即可使中子流能量分布降低[4]。最终的中子的 Maxwell 能量分布具有减速器的特征温度(图 4.1(a))。波长选择一般是通过一个晶体单色器的 Bragg 散射，也可通过机械斩波装置调节其速度从而控制其波长。这样就制得了散射实验用的狭窄波长分布的高质量，高流量中子光束。今天世界上最大功率的反应堆中子源是 ILL 的 58 MW HFR(高流量反应堆)。

- **基于加速器的脉冲中子源：**用由高能加速器获得的高能粒子(如 H^+)轰击重金属靶(如 U, Ta, W)从而获得中子流(一般称为散裂)。粒子加速度的方法激发出高能质子，并且产出中子的脉冲。每个有用中子的分裂较裂变释放的热较少。(与典型地裂变的 190 兆电子伏相比较，分裂的每中子为 30 兆电子伏。)低热耗散意味着脉冲源可输送高亮度中子(亮度超过大多数先进的稳态中子源)，同时在金属靶上产生较少的热量。目前世界上功率最大的散裂中子源是 ISIS 设备。它基于一个 200 mA, 800 兆电子伏, 50 赫兹下操作的质子同步加速器和一个钽 (Ta)靶，该金属靶在每个入射质子的轰击下可产生 12 个中子。在 ISIS 中,产生能量足以引起充分散裂的粒子主要包括以下三个阶段(图 4.2):

- (1) 从氢气中产生 H^+ 离子(带两个电子的质子)并在预注入柱中对其加速使其能量达到 665 keV。

- (2) 在含有四个加速管的线形加速器中将 H^+ 离子加速至 70 MeV。

(3) 在同步加速器中加速，同步加速器直径 52 m，每一脉冲可将 2.8×10^{13} 个质子加速到 800 MeV. 在进入同步加速器时 H^- 先经过一个极薄的(0.3 μm) 氧化铝金属片，将 H^- 的电子除去而转变成质子。在同步加速器加速中(约需 10000 转)，每一转都是由电磁场加速的，800 MeV 的质子束被从同步加速器中引出后轰击金属靶而产生质子。

Figure 4.1 (a) 是来自反应堆一个典型的中子波长分布，如图所示分别为来自于热源(2400K)，温热源和冷源(25 K)的三个峰。峰分布经归一化处理使 Maxwell 分布为 1
 (b) 来自一个脉冲散裂源的典型波长。缓冲剂 H_2 和 CH_4 分别地在 20 K 和 100 K。峰形有一高能量“减慢”成分和一个 Maxwell 分布热能化成分。峰分布经归一化处理。
 (c) 稳态源(灰色部分)和脉冲源(黑色部分)的中子流随时间变化图。稳定源中子流例如 ILL 系时间稳定流体，而脉冲源中子流如 ISIS 则优化为高亮度(未按坐标尺画出)[3]。

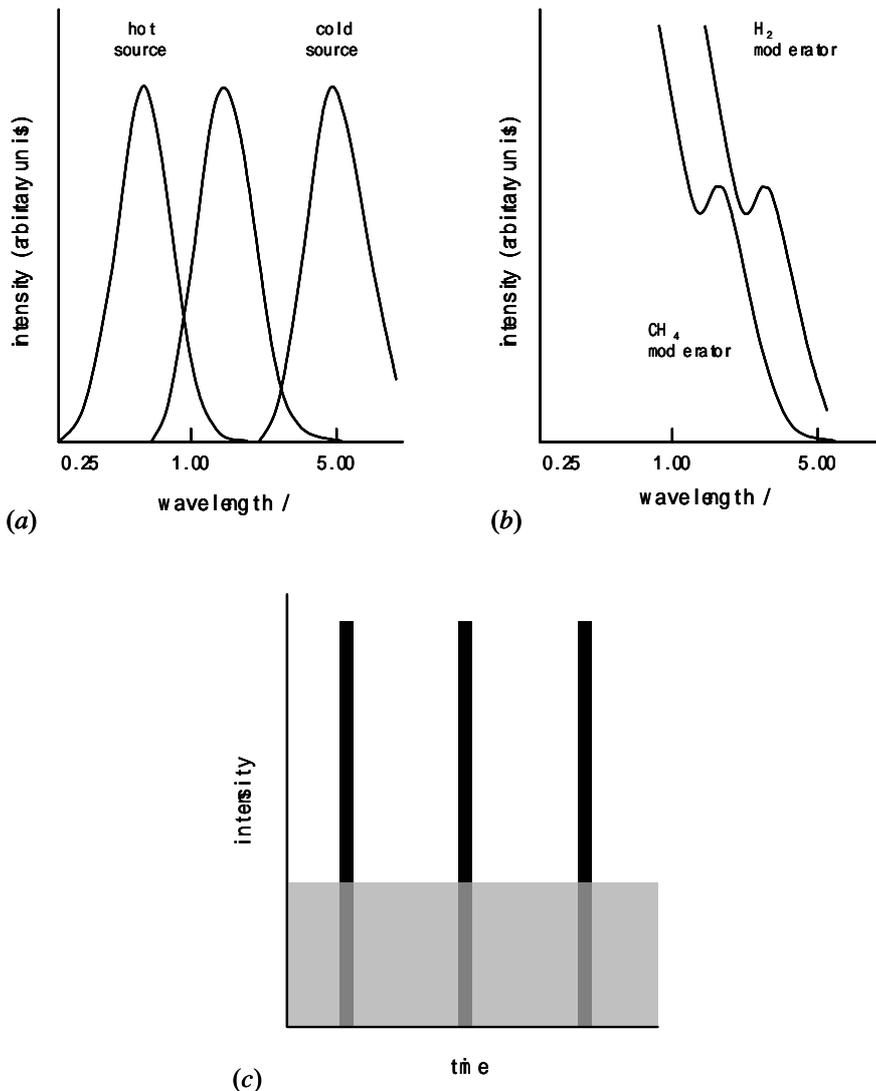
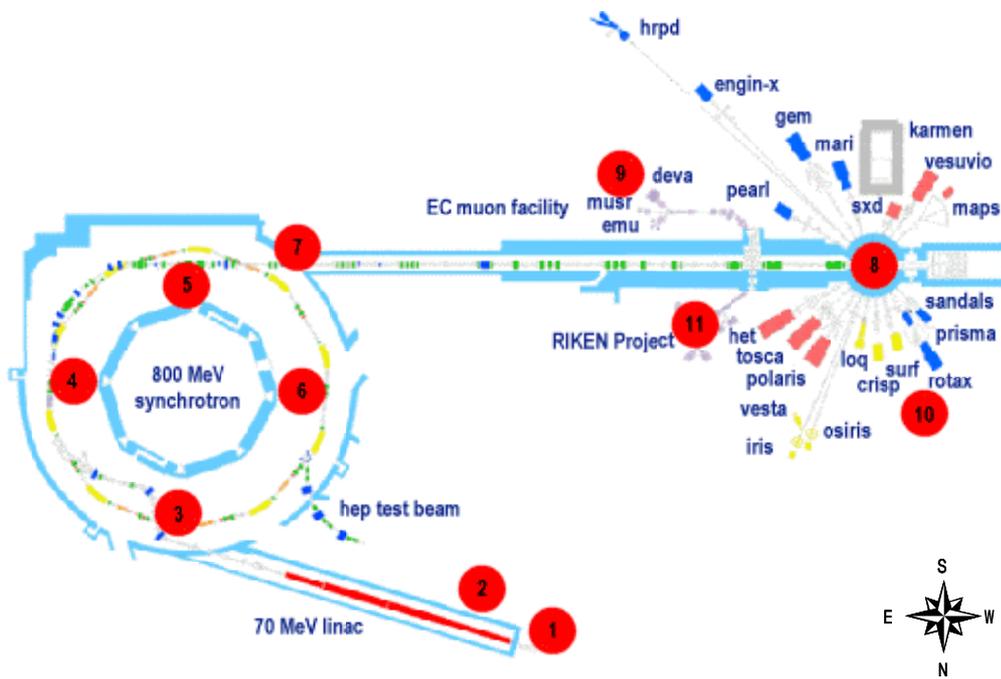


Figure 4.2 Rutherford Appleton实验室散裂脉冲中子源示意图（英国，Didcot，ISIS）光束自ISIS靶发射出来，输送出"白色"脉冲中子（中子具有宽的波长分布）到设备18 [3]



- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. Ion source and pre-injector | 7. Extracted proton beam tunnel |
| 2. 70 MeV linear accelerator | 8. ISIS target station |
| 3. 800 MeV synchrotron injection area | 9. Experimental hall, south side |
| 4. Fast kicker proton beam extraction | 10. Experimental hall, north side |
| 5. Synchrotron south side | 11. RIKEN superconducting pion decay line |
| 6. Synchrotron west side | |

质子束与靶原子碰撞产生大量的中子，与裂变相同，它们也必须通过减速材料以使其达到预期的波长范围。这可以通过靶周围的氢减速剂作到。因为氢具有大的非弹性散射截面，在与氢核反复碰撞后中子的运动速度被减缓。减速剂的温度决定了产生的中子束的峰分布，这可以通过不同的实验手段进行控制 (图 4.1 (b))。ISIS所使用的 减速剂为室温的水(316 K, H₂O), 液态甲烷 (100 K, CH₄) 和液态氢 (20 K, H₂)。

由脉冲源产生的中子束的特性与反应堆产生的中子有很大不同 (图 4.1 (c)). 即使是最大功率的脉冲中子源其时均流速 (单位面积每秒钟流过的中子) 相对反应堆的中子束仍然较低。 然而合理的使用飞行时间技术(TOF)通过对中子亮度的测定可以弥补这个缺陷，通过使用飞行时间技术可以直接分析出“白色”中子束中每个中子的波长及能量。

4.1.3 SANS 设备

在中子散射实验中，设备可以通过波向量 Q 计量散射的中子数，而 Q 与散射角 θ 和波长 λ 有关(见 4.4 节)。对于弹性散射，例如散射中子与入射中子具有相同的能量，这就相当于利用衍射仪对磁矩变化进行测定。这样就可以获得体系中关于原子核的尺寸复杂程度等空间分布的信息，这些体系可以是小的单元晶格或玻璃、液体等无序体系直至“大规模”的表面活性剂聚集体及聚合物。另一方面，分光光度计可用来对中子与样本相互作用过程中的能量损失（或增益）进行分析（如非弹性散射会产生散射），用这些数据可以推知样本的动态行为。在 D22 设备中，通常使用一个单波长的中子束，该单波束可以通过斩波束对速度调节获得。相比之下，LOQ 使用“白色”的即多波长的中子束。散射光束的能量分析是通过对总飞行时间（TOF）测定而获得的，如可以测定中子从中子源到样本飞行所需要的时间。由于具有不同的波长分布，LOQ 和 D22 的探测仪器也有很大的不同。入射当波长给定时，必须对不同角度的散射强度进行测定以获得预期的 Q -范围。D22 使用可移动的探测器，改变样本到探测器的距离即可达到上述要求。而对于 LOQ，探测器的位置是固定的，对于中子脉冲波的变化可以通过 TOF 测定。图 4.3 和 4.4 给出了两种装置的示意图，关于其技术细节可以参考文献[2, 3, 5]。

Figure 4.3 LOQ装置示意图（ISIS, Didcot, U.K [2]）。在与样本发生作用后（典型的中子向样本的流速 = $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ），中子束通过一个真空管，其中有一个氩气填充的探测器（有效面积 $64 \times 64 \text{ cm}^2$ ，像素大小 $6 \times 6 \text{ mm}^2$ ）探测器与样本的距离为4.5 m。入射波长范围约为 $2.2 - 10 \text{ \AA}$ ，散射角 $< 7^\circ$ ，有效 Q -区间为 $0.009 - 0.249 \text{ \AA}^{-1}$ 。

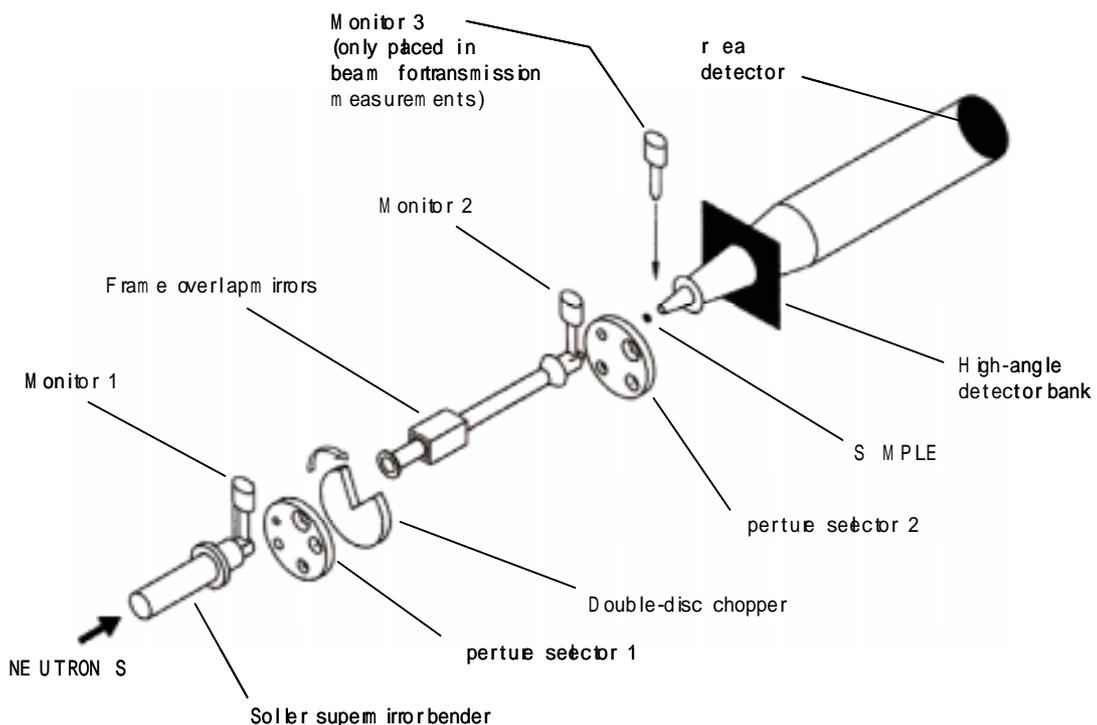
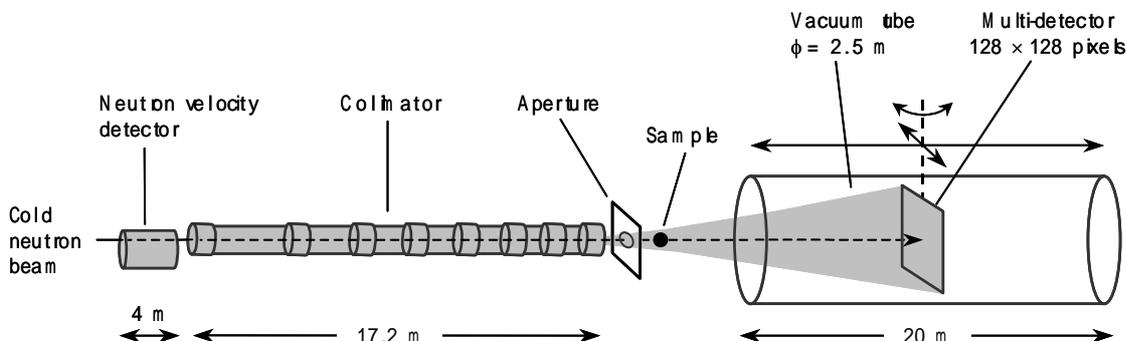


图 4.4 D22装置示意图 (ILL, Grenoble, France) [1]. 通过样品的最大中子流速为 $1.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. 在所有的小角度散射装置中, D22 拥有最大面积的多极检测器(^3He) (有效面积为 $96 \times 96 \text{ cm}^2$, 像素大小为 $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$). 该检测器被套入一个2.5 m宽20 m长的真空管, 样品到探测器的距离可在1.35 m到18 m之间调节; 检测器可在径向移动约50 cm, 并可绕轴旋转以减小视场。因此D22检测范围为对于 $\lambda = 2.6 \text{ \AA}$, Q -区间可达到 1.5 \AA^{-1} (对于 $\lambda = 4.6 \text{ \AA}$, 0.85 \AA^{-1} , $\Delta\lambda/\lambda = 5\text{-}10\%$).



4.1.4 散射理论

由入射波与物质相互作用而产生的散射波之间会发生不同类型的干涉, 由这些干涉图样即可推知样本空间及 (或) 时间关联的信息。如前所述, 入射过程中有可能产生多种不同模式的散射, 如弹性或非弹性以及相干或非相干。由有序排列的核所产生的相干散射, 可能发生提供结构信息的相增干涉或相消干涉。而由随机事件产生的非相干散射可以提供动态信息。在 SANS 中, 仅考虑相干弹性散射, 而非相干散射一般以背景的形式出现, 可以容易地测量出并从总散射中减去。

中子通过强的短程原子力与原子核发生作用, 该力的存在范围约为 10^{-15} m , 远小于入射中子的波长 ($\sim 10^{-10} \text{ m}$). 因此, 每一个核对于入射中子束来说可看作点散射, 该中子束可看作平面波。自由中子与原子核的相互作用强度可以通过原子的散射长度 b 而被定量算出, 而散射长度与同位素有关。在实际操作中平均相干中子射长度密度 ρ_{coh} , 简写做 ρ 是一个合适的参数用来对体系中不同组分的散射效率进行定量。 ρ 表示单位体积物质的散射长度, 是整个分子体积 V_m 内所有原子贡献的加合

$$\rho_{\text{coh}} = \frac{1}{V_m} \sum_i b_{i,\text{coh}} = \frac{DN_a}{Mw} \sum_i b_{i,\text{coh}} \quad (4.4)$$

其中 $b_{i,\text{coh}}$ 是质量密度为 D , 分子量为 Mw 的分子中第 i 个原子的相干散射长度, N_a 为阿佛加德罗常数. 一些有用的散射长度值列于表 4.1, 一些分子的散射长度密度也列于该表中 [6].

氢与氘的 b 值有明显不同，这可用于对比-变化技术来检测不同区域分子组装情况，比如我们可以“看见”含有质子的烃类化合物在重水中的溶解情况。

Table 4.1 一些原子的相干散射长度值 b [6]

| Nucleus | $b / (10^{-12} \text{ cm})$ |
|------------------|-----------------------------|
| ^1H | -0.3741 |
| ^2H (D) | 0.6671 |
| ^{12}C | 0.6646 |
| ^{16}O | 0.5803 |
| ^{19}F | 0.5650 |
| ^{23}Na | 0.3580 |
| ^{31}P | 0.5131 |
| ^{32}S | 0.2847 |
| Cl | 0.9577 |

Table 4.2 一些分子在 25°C 下的相关散射长度密度[6]. ^a 值由氘化表面活性剂离子计算得到（无 Na 阳离子，烷基链为氘化的）。

| 分子 | $\rho / (10^{10} \text{ cm}^{-2})$ |
|--|------------------------------------|
| 水 H_2O | -0.560 |
| D_2O | 6.356 |
| 庚烷 C_7H_{16} | -0.548 |
| C_7D_{16} | 6.301 |
| AOT $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})\text{CH}_2\text{CHSO}_3^-$ (Na^+) | 0.542 |
| $(\text{C}_8\text{D}_{17}\text{COO})\text{CH}_2\text{CHSO}_3^-$ (Na^+) | 5.180 ^a |

在中子散射实验中，在不同的散射角 θ 下测出散射波的强度，并且在 SANS 实验中 θ 一般远小于 10° .图 4.5 给出了 SANS 实验的示意图，在该图中入射中子束被样本 散射，入射波为一平面波，其振幅可写做[7]:

$$A_{\text{in}} = A_0 \cos(\underline{k}_0 \cdot \underline{R} - \Omega_0 t) \quad (4.5)$$

A_0 is the 初始振幅, \underline{k}_0 为大小为 $\frac{2\pi}{\lambda}$ 的波向量, \underline{R} 为位置向量, Ω_0 是频率, t 为时间.在静态实验中，分子间相对运动被忽略，没有时间相关性。如果再考虑 复合振幅,则方程 4.5 可简化为:

$$A_{\text{in}} = A_0 \exp(i\underline{k}_0 \cdot \underline{R}) \quad (4.6)$$

当这个中子波碰撞一个原子时，部分中子沿散射中心呈球形散射。

$$A_{sc} = \frac{A_0 b}{r} \exp(i \underline{k}_o \cdot \underline{R}) \quad (4.7)$$

这里 b 为散射长度， r 为两散射点间的距离(图 4.6a). 如果原子不在原点而在位置向量 \underline{R} 处， \underline{k}_s 方向上的散射波将会关于入射波发生 $\underline{Q} \cdot \underline{R}$ 的相转移(图4.6b). \underline{Q} 为散射向量，由下式与散射角 θ 关联

$$\underline{Q} = \underline{k}_s - \underline{k}_o \quad (4.8)$$

向量 \underline{Q} 的大小可由cos法则算出:

$$Q^2 = k_o^2 + k_s^2 - 2k_o k_s \cos \theta \quad (4.9)$$

Figure 4.5 小角散射实验装置示意图，样本到检测器的距离为1 - 20 m; 散射角 $\theta < 10^\circ$.

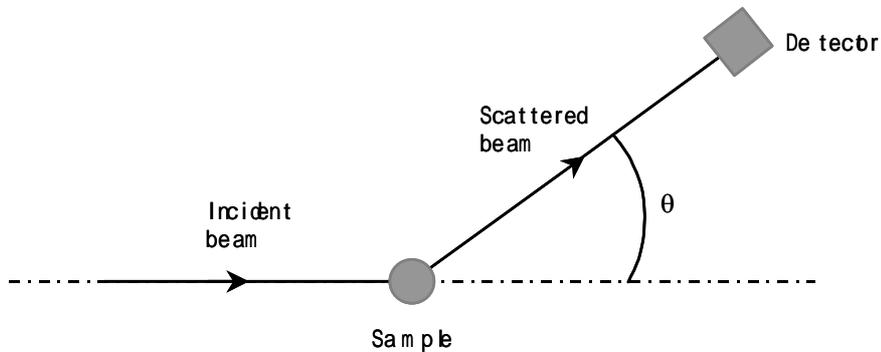
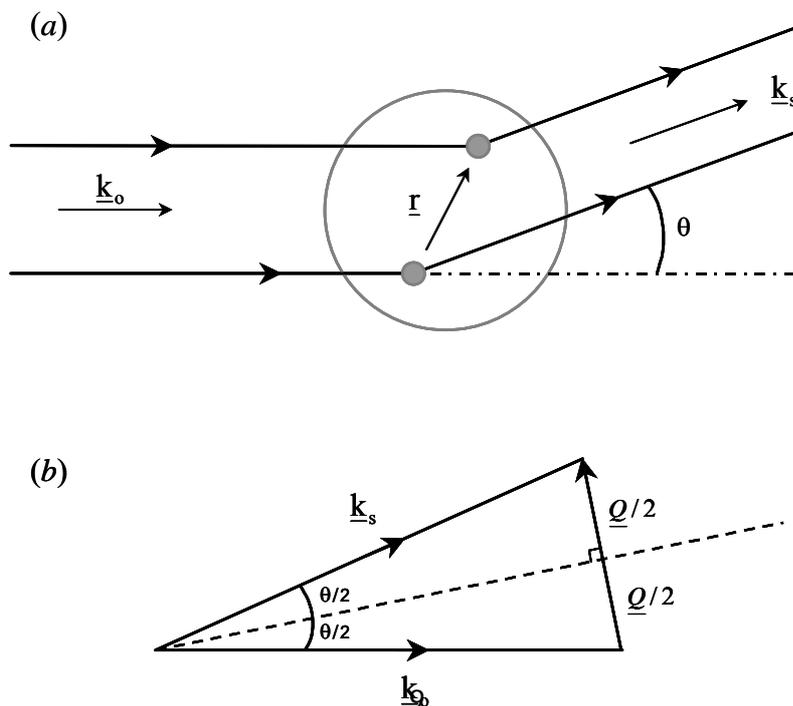


Figure 4.6 散射实验中的几何关系。(a) 两散射点间的相差异，两散射点间空间位置向量为 \underline{r} . 入射波及散射波的波向量分别为 \underline{k}_o 和 \underline{k}_s . 对于弹性散射 $|\underline{k}_o| = |\underline{k}_s| = 2\pi n / \lambda$. (b) 散射向量的计算 $\underline{Q} = \underline{k}_s - \underline{k}_o$, 大小为 $Q = (4\pi / \lambda) \sin(\theta / 2)$.



对于相关弹性散射, $|k_o| = |k_s| = \frac{2\pi n}{\lambda}$, 这里 n 为媒介的折光指数, 对于中子该值约为1,

因此 $|\underline{Q}|$ 可由简单的几何计算得到:

$$|\underline{Q}| = Q = 2|k_o| \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.10)$$

Q 的数量单位为长度的倒数, 一般为 \AA^{-1} . 该值与样本的空间特性有关, 一般大结构在较低的 Q 值 (及角度) 小结构在较高的 Q 值下发生散射.

相应地, 对于距离原点位置向量为 \underline{R} , 角度为 θ 的散射波的振幅为:

$$A_{sc} = \frac{A_o b}{r} \exp[i(\underline{k}_o r - \underline{Q} \cdot \underline{R})] \quad (4.11)$$

方程 4.11 仅适用于考虑两个散射点的情况, 而对于更一般的多原子分子, 总的散射振幅可写做下式:

$$A_{sc} = \frac{A_o}{r} \exp(i\underline{k}_o r) \sum_i b_i \exp(-i\underline{Q} \cdot \underline{R}_i) \quad (4.12)$$

对于一定区间内的 SANS 及 Q -范围 (距离约为 10 到 1000 \AA , 散射向量 Q 约为 0.006 到 0.6 \AA^{-1}), 样本可以看作在一连续介质中不连续分散的粒子, 散射由散射长度密度 ρ 控制:

$$\rho(\underline{R}) = \frac{1}{v} \sum_j b_j \delta(\underline{R} - \underline{R}_j) \quad (4.13)$$

此处加和是对整个体积 v 而言, 该体积与分子内原子间距相比较大但与实验的分辨率相比则较小。

因此散射振幅是受照射体积 V 中密度的傅立叶变换:

$$A_{sc}(\underline{Q}) = \int_V \rho(\underline{R}) \exp(-i\underline{Q} \cdot \underline{R}) d\underline{R} \quad (4.14)$$

因为对相位移不敏感, 所以发射检测器不能测量振幅值, 但可以检测散射强度 I_{sc} (或功率通量), 该值是振幅模的平方

$$I_{sc}(\underline{Q}) = \langle |A(\underline{Q})|^2 \rangle = \langle A(\underline{Q}) \cdot A^*(\underline{Q}) \rangle \quad (4.15)$$

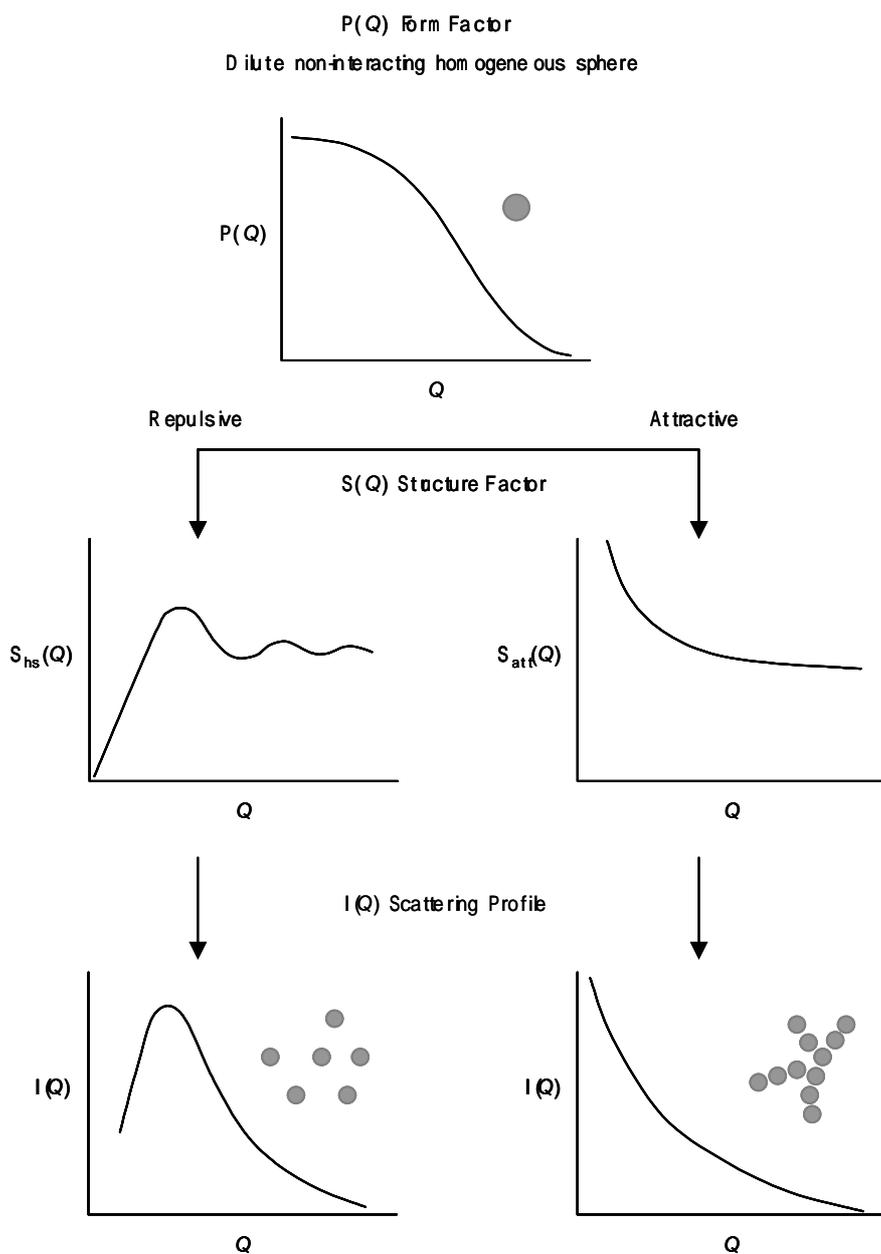
对于一个包含 n_p 个相同粒子的体系, 等式 4.15 变成 [8]:

$$I_{sc}(\underline{Q}) = n_p \left\langle \left\langle |A_{sc}(\underline{Q})|^2 \right\rangle_o \right\rangle_s \quad (4.16)$$

在这里体系对所有方向, o , 及形状, s 取平均值.

因此，在两个参变量 θ 和 λ ,与距离的倒数, Q ,之间存在着一个简单的关系式 (等式 4.14), 这里 Q 与样本中两个原子核散射点的位置关联 r 有关。这些参数都与散射强度 $I(Q)$ 相关 (等式. 4.16), 而该值可由 SANS 实验直接测定, 这样就可能得到样本的粒子间及粒子内部的结构信息。

图 4.7 相互吸引及相互排斥的均匀球形粒子形状因子 $P(Q,R)$ 及结构因子 $S(Q)$ 及其对散射强度 $I(Q)$ 贡献的示意图[8].



4.2 胶束聚集体的中子散射

对于单分散的半径为 R ，体积为 V_p ，数密度为 n_p (cm^{-3})，相干散射长度密度 ρ_p 的分散于密度为 ρ_m 的介质中的均匀球型粒子，归一化的 SANS 强度 $I(Q)$ (cm^{-1}) 可写做[9]:

$$I(Q) = n_p \Delta\rho^2 V_p^2 P(Q, R) S(Q) \quad (4.17)$$

这里 $\Delta\rho = \rho_p - \rho_m$ (cm^{-2})。在等式 4.17 中的前三项与 Q 无关，表示散射强度的绝对值。比例因子 S_F 定义如下:

$$S_F = n_p (\rho_p - \rho_m)^2 V_p^2 = \phi_p \cdot \Delta\rho^2 \cdot V_p \quad (4.18)$$

ϕ_p 是粒子的体积分数。比例因子是对描述 SANS 数据的模型的有效性及其一致性的量度。例如由模型拟合得到的 S_F 值可与由等式 4.18 算得的计算值相比较。等式 4.17 中的后两项是关于 Q 的函数。 $P(Q, R)$ 是由颗粒间散射获得的单离子形状因子。它用来描述由于离子形状及尺寸变化造成的散射角分布。 $S(Q)$ 是由粒子间相互作用得到的结构因子。为了更好的理解每一项的影响，在图 4.7 中给出两个分别为均匀球型离子互斥及相互吸引情形的散射图 [8]。该图说明了 $P(Q)$ 和 $S(Q)$ 的相互关系对最终总散射强度 $I(Q)$ 的影响。对这些散射函数简要讨论如下。

4.2.1 单粒子形状因子 $P(Q)$

通过 $P(Q)$ 函数可以获得粒子尺寸及形状的信息，球型粒子的形状因子 $P(Q, R)$ 的近似示意图在图 4.7 中给出。一般说来，该曲线呈下降趋势，尽管在高 Q 时，经常会出现极大和极小值。在 $Q = 0$ 时，函数 $P(Q)$ 一般定义为 1.0。对于很多不同形状的粒子，都已经获得了 $P(Q)$ 函数的一般表达式，如均匀球形，球壳形，圆柱形，同心园柱形及圆盘形[7]。对于半径为 R 的球形

$$P(Q, R) = \left[\frac{3(\sin QR - QR \cos QR)}{(QR)^3} \right]^2 \quad (4.19)$$

对于特定的体系如微乳液，需要引入多分散函数来解释粒径分布，对于球形液滴，这种粒径分布可用 Schul tz 分布函数 $X(R_i)$ 表达 [10, 11]。定义 R^{av} 为平均半径， $\sigma = \frac{R^{av}}{(Z+1)^{1/2}}$ 为均方根偏差， Z 为宽度参数。 $P(Q, R)$ 表达式如下:

$$P(Q, R) = \left[\sum_i P(Q, R_i) X(R_i) \right] \quad (4.20)$$

4.2.2 结构因子 $S(Q)$

粒子间结构因子 $S(Q)$ 与体系内相互作用的类型有关，吸引，排斥及体积排斥效应。对于球形粒子，如果其相互作用较弱则可初级近似为硬球势能模型 $S_{hs}(Q)$ ，如下式[12]：

$$S_{hs}(Q) = \frac{1}{1 - n_p \cdot f(R_{hs}\phi_{hs})} \quad (4.21)$$

这里 $R_{hs} = R_{core}^{av} + t$ 为硬球半径 (t 为壳层厚度)， $\phi_{hs} = \frac{4}{3}\pi R_{hs}^3 n_p$ 为硬球体积分数，散射强度表达式4.17 即可写成下式：

$$I(Q) = \phi_p \Delta\rho^2 V_p \left[\sum_i P(Q, R_i) X(R_i) \right] S(Q, R_{hs}, \phi_{hs}) \quad (4.22)$$

如图4.7所示， $S_{hs}(Q)$ 在较低的 Q 值时较为重要，因为此时其可以减小散射强度并在 $I(Q)$ 分布图中在 $Q_{max} = 2\pi/D$ 处有一个峰， D 为样本中原子的平均最小距离。对于稀的无相互作用体系， $\phi_{hs} \rightarrow 0$ ，因此结构因子消失，如 $S(Q) \rightarrow 1$ 。对于相互作用体系，减小 $S(Q)$ 的一个有效方法是将体系稀释[13]，对于带电粒子可以加盐 [14]。

对于需要考虑相互吸引作用的体系，尤其是二元相图中浊点及相分离区附近，可以使用Ornstein-Zernike (OZ) 表达式作为结构因子函数[8]：

$$S_{OZ}(Q) = 1 + \frac{S(0)}{1 + (Q\xi)^2} \quad (4.23)$$

这里 $S(0) = n_p k_B T \chi$ ， k_B 为玻尔兹曼常数， T 温度， χ 恒温压缩系数。 ξ 为关联长度。在远离相边界的区域 $S(0) \rightarrow 0$ ，因此 $S_{OZ}(Q)$ 消失，此时 $S(Q) \rightarrow 1$ 。

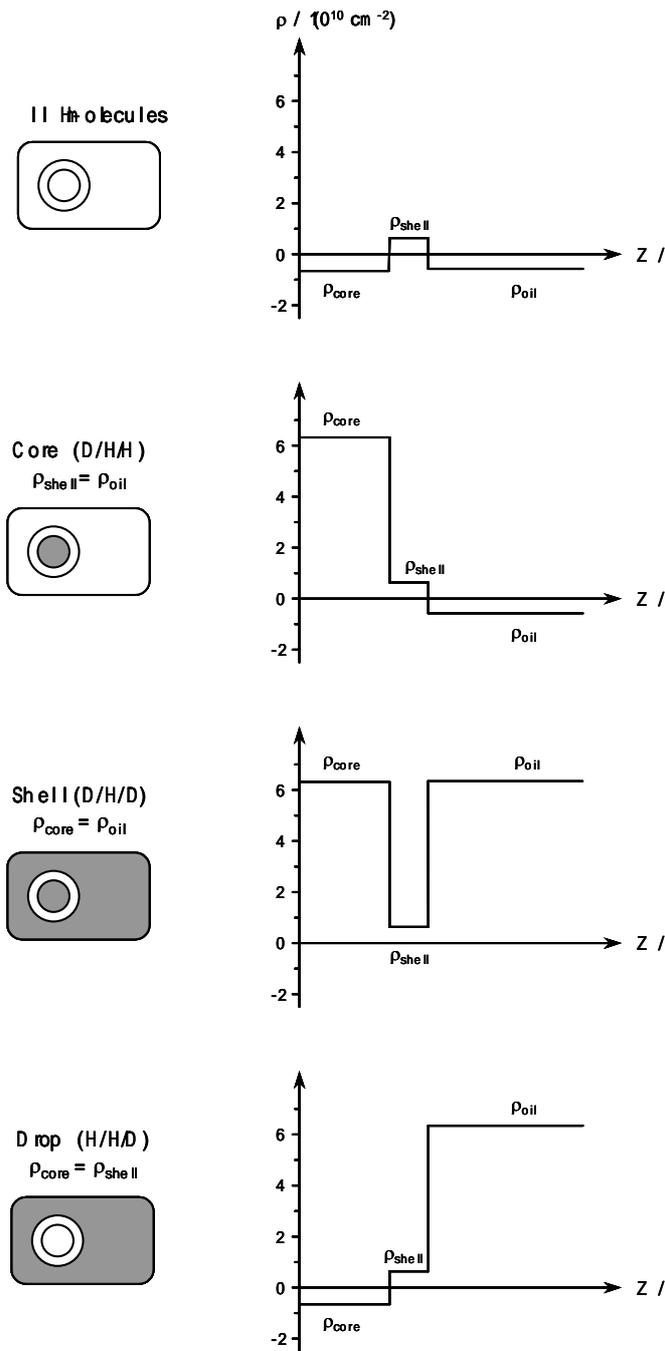
4.2.3 中子对比变化

如前所述，氢和氘散射长度有明显的不同，这被用于SANS实验来考察界面的组成与结构。通过有选择性的改变表面活性剂，油相或水相的散射长度密度，该操作可被用于考察微乳液液滴结构。通常研究三种对比：核，壳及小滴这些对比都能被单独或同时拟合 [15]。图4.8示意了水-AOT-正庚烷微乳液体系的散射长度密度图的三种对比。第一种情况，所有组分都为氢化的，如图4.8(a)。如表 4.2所示，水，AOT及正庚烷的散射长度密度非常接近，这样对水或（和）氘化就可对体系内特定区域进行对比匹配，体系中任一点到液滴中心的距离为 Z ，由于体系内存在不同的材料，因此 ρ 关于 Z 变化。除了一些精细的效应如氢键等，该同位素交换通常不会对体系的化学及物理性质产生较大影响。

4.2.4 SANS 近似

对于粒子的尺寸及形状进行的初级近似可以在一些假设及近似的基础上由 $I(Q)$ 与粒子半径（或厚度）之间简单的关联式获得。

图 4.8 通过对比变化对水-AOT-正庚烷微乳液体系结构的分析散射长度密度 ρ 依赖于到液滴中心的距离 Z 。



Guinier 近似

SANS分布图 $I(Q)$ 对于不同的粒子形状非常敏感。特殊地，Guinier近似将散射图中低 Q 区域与粒子的回转半径关联起来。对于稀溶液体系，在低 Q 区间（Guinier区间），单个粒子形状因子 $P(Q,R)$ 可简化成下式 [16]：

$$P(Q,R) = 1 - \frac{Q^2 R_g^2}{3} \quad (4.24)$$

这里 R_g 为对整个粒子体积的平均半径取均方根，与粒子形状有关：

- 球形或园柱形 $R_g = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} R \quad (4.25)$

- 薄盘形 $R_g = \frac{R}{4^{1/2}} \quad (4.26)$

- 长棒形 $R_g = \frac{L}{12^{1/2}} \quad (4.27)$

R 为球或圆柱的半径，或盘的厚度， L 为棒长。

假定 $S(Q) = 1$ ， $1 - X^2 \approx \exp(-X^2)$ ，等式4.17变为：

$$I(Q) \approx \phi_p \Delta \rho^2 V_p \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (4.28)$$

Guinier图 如 $\ln I(Q) - Q^2$ 图中的曲线直到 $-QR_g < 1$ 仍然较直，该直线部分的斜率为 $-\frac{R_g^2}{3}$ ，

因此对于任何等轴粒子 R_g 都可以被计算出，另一个有用的Guinier 近似的表达式为[7, 17]：

$$I(Q) \propto Q^{-D} \exp\left(-\frac{Q^2 R^2}{K}\right) \quad (4.29)$$

方程 4.28 与4.29 是等价的。它们都仅适用于无反应粒子 (如 $S(Q) \rightarrow 1$)，且必须在有限的 Q 范围内。比例常数与浓度及同位素组成有关。指数 D 对于圆柱为1，盘状为2，对球形为0。 R 为粒子的特征尺寸，如对于圆柱为横截面半径，对于盘状为厚度，而对于球形为球半径。 K 为整数，对于圆柱形，盘形及球形分别为4，12和5。尺寸 R 与几何构型有关，可由不同量对 Q^2 作图而获得：

- $\ln[I(Q) \cdot Q] \text{ vs. } Q^2$: cylinder radius = $\sqrt{\text{slope} \times 4}$ (4.30)

- $\ln[I(Q) \cdot Q^2] \text{ vs. } Q^2$: disk thickness = $\sqrt{\text{slope} \times 2}$ (4.31)

- $\ln[I(Q)]$ vs. Q^2 ($QR < 1$): sphere radius = $\sqrt{\text{slope} \times 5}$ (4.32)

因此通过对比三种不同的 $I(Q)$. Q^D 对 Q^2 的曲线即可获得最可能的粒子形状（如一条线性下降的曲线）。

4.2.5 Porod 近似

在较高的 Q 值区域，由SANS获得的强度值对于局部界面的散射比对整个粒子间结构的散射还要敏感，因此 $I(Q)$ 与整个界面积 S 都有关，渐进线强度（如图 4.9）可由Porod近似分析得到[18, 19]:

$$I(Q) = 2\pi\Delta\rho^2 \left(\frac{S}{V} \right) Q^{-4} \quad (4.33)$$

这里 S/V 单位体积溶液内的总的界面面积(cm^{-1})。Porod 方程仅适用于平滑界面且 Q 范围 $\gg 1/R$ (Porod区间)。假定所有的表面活性剂分子都存在于界面，则平均表面活性剂头基面积 a_s 可由下式估计出:

$$a_s = \left(\frac{S/V}{N_s} \right) \quad (4.34)$$

N_s 为表面活性剂分子的数密度(如表面活性剂浓度 \times 阿佛加德罗常数)。Porod近似也可以被用来估算粒径 [8]。对于单分散的半径为 R 的球形而言， $[I(Q) \cdot Q^4]$ 对 Q 作图在 $Q \approx 2.7/R$ 处出现第一个极大值，在 $Q \approx 4.5/R$ 处出现极小（见图4.9）

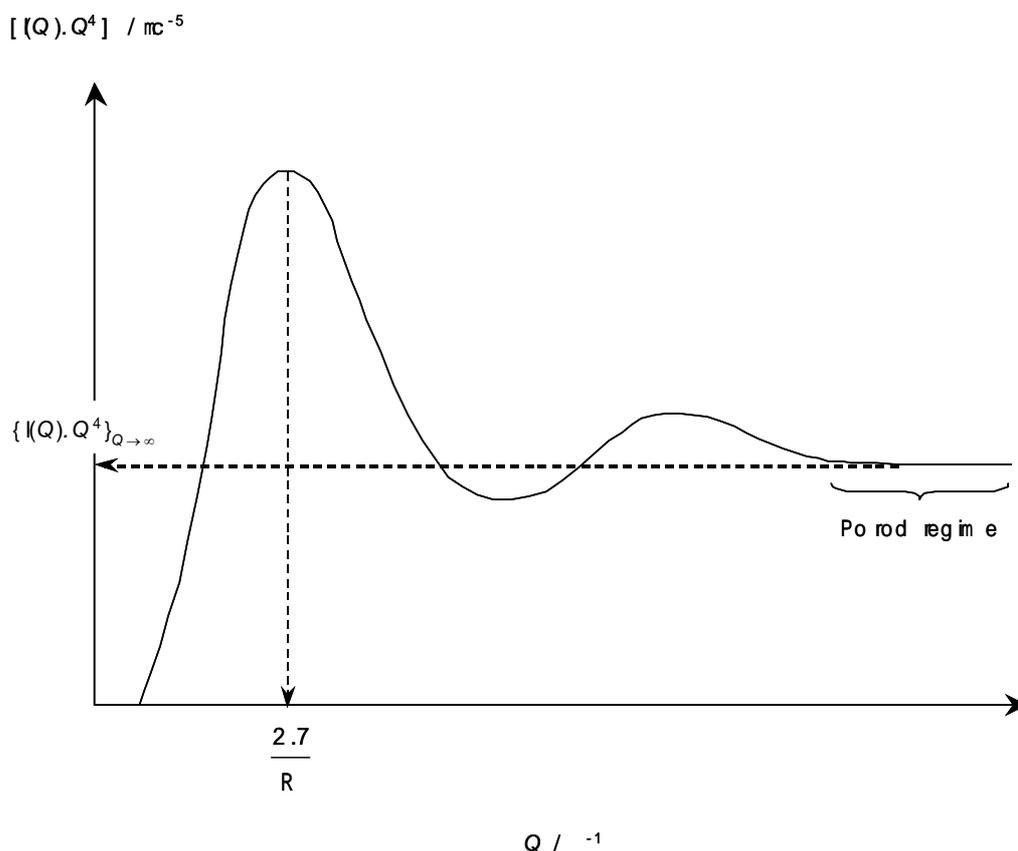
Guinier和Porod 近似给出了简单的关系式，从而可以对胶体粒子的尺寸及形状进行初步估计。然而它们都仅适用与稀的非反应体系。如前一节所述，对溶液稀释或外加盐都可对相互作用产生屏蔽，这样在低 Q 范围内的 $S(Q) = 1$ 假设是成立的，因此可以运用Guinier 近似。对于微乳液体系这些条件不一定成立，因为在稀释或外加盐的情况下微乳液结构变化会使其稳定性遭到破坏。在这种情况下，要获得聚集体的尺寸及形状信息，需要使用更复杂的数学模型对SANS实验数据进行拟合，如由多分散球形液滴获得的并在本章中介绍的模型关于这些模型的详细介绍见文献[9, 20]。

4.3 中子反射

中子反射 (NR)是一种有效且可靠的方法，因为它可以被直接用来测定表面过剩，并且可以用来对界面特性进行描述。与SANS一样，NR的缺点也是操作费用昂贵，并且有时还需要氘化的溶剂或表面活性剂。表面张力法也是一种测表面过剩的可行方法，但该法只能通过

Gibbs 方程计算间接得到表面过剩量 (见 2.1.2)。与NR相关的材料及定义已经在小角度散射中叙述，必要的参考文献也在该部分一并给出。

Figure 4.9 对近单分散的球形体系的Porod曲线示意图 (详细介绍见正文)。



4.3.1 背景理论

中子的性质及其与物质的相互作用在4.1节中已经述及，尤其是对于表颗粒的散射。此处，考虑中子从平表面反射的情形。反射图 $R(Q)$ 可以提供与界面正交的结构信息，与反射光类似，与表面正交的折光指数比较重要。对于任一种材料，中子的 n 值与波长有关[21]，如

$$n = 1 - \lambda^2 A + i\lambda C \quad (4.35)$$

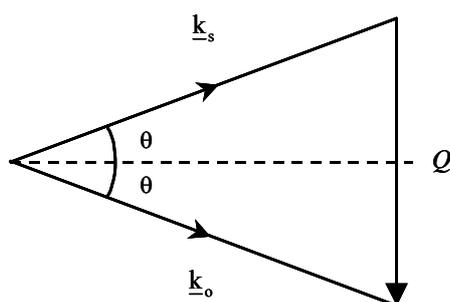
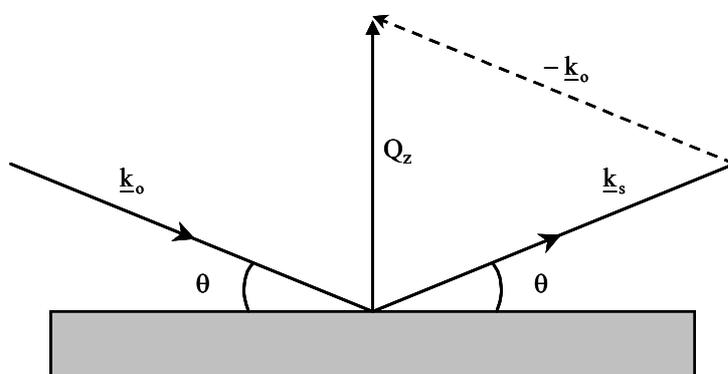
这里 $A = \frac{Nb}{2\pi}$ ， $C = \frac{N\sigma_{abs}}{4\pi}$ 都为常数， N 为原子数密度， b 为边界散射长度， σ_{abs} 为吸附横截面积 (该值通常被忽略)。图4.10 为平滑表面对部分入射中子束的反射，其它部分被透射或吸收。

对于SANS，则只在镜面反射的时候即入射波矢量(k_0)的模和反射波矢量(k)的模相等($k_0=k$)才考虑弹性散射。散射矢量 Q_z 也仅仅只定义在与入射平面垂直的 z 方向上， Q_z 的定义式如下：

$$Q_z = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta \quad (4.36)$$

其中， n 是折光指数。反射强度 $R(Q_z)$ 是 Q_z 的函数，可以由如下的两种方法测得，1：改变入射中子束的波长 λ ，保持入射角 θ 不变(此时需使用脉冲中子源)，2：选择固定的入射中子束的波长改变入射角(在反应堆中子源下)。

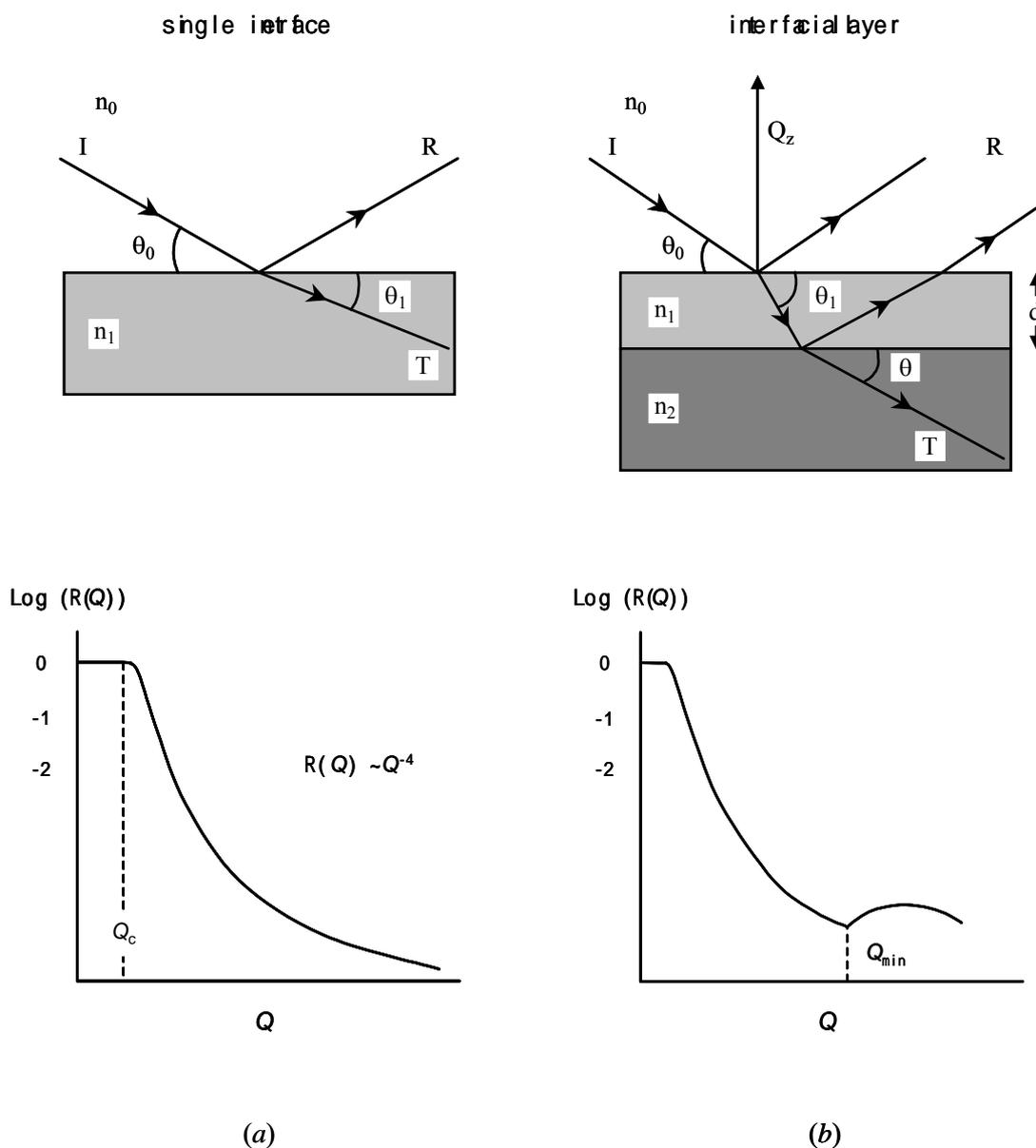
图 4.10 中子反射实验及散射向量 Q 的几何示意图， k_0 和 k_s 分别为入射及散射波向量， θ 为散射角。



至于平面入射波，如果第一种介质是空气的话，那么所有的外部反射将在入射角小于临界入射角($\theta_0 = \theta_c$)的情况下就会发生，并且可以达到临界值 Q_c (该值是通过临界入射波长 λ_c 或临界入射角 θ_c 来定义的)。对于干净的重水 D_2O 的平面来说(见图4.11 (a))，如果 $\theta < \theta_c$ (也就是在临界值 Q_c 以下)就会发生全反射，此时 $R(Q) \equiv 1$ ；而在在临界值 Q_c 以上时，反射率是随着 Q^4 的上升而急剧下降的， $R(Q) = 1$ 的区域通常用确定散射因子的尺度，对于水亚相的

表面活性剂单层而言(见图4.11 (b)), 如果测量角度 $\theta < 1.5^\circ$ 的话, 一般都可以达到临界值 Q_c [22]。在穿过吸附层之后, 入射的中子束将一部分发生折射, 另一部分发生反射, 而反射则是存在于界面膜的两侧的, 所以, 在两束反射波之间就会发生干涉现象, 其结果是在 $R(Q)$ 的边缘出现“条纹”, 而最小值 Q_{\min} 则与层厚度 τ 有关, $Q_{\min} \approx 2\pi/\tau$ (见图4.11 (b))。

Figure 4.11 (a)存在明显界面的两相区的镜面反射, (b)处在两相之间的, 厚度为 d 的薄层界面上的反射。I, R, 分别代表入射, 反射和折射中子束。其它的符号意义同文中的定义。同时还给出了在这两种情况下 $R(Q)$ 的示意图([22])。



分析表面活性剂单层或多层体系内的镜面反射率可以通过如下的比较进行，即比较由精确的光矩阵法计算的值和动力学近似法(Born法)得到的值，而Born法则是源于经典的散射理论。

在第一种方法中定义了每一层的特征矩阵，通过 Fresnel 反射系数和相因数该特征矩阵将相邻层间的电矢量联系起来，其中 Fresnel 反射系数包含折光指数及反射角[23]。文献中对于该方法的详细报道也比较多[21. 24]。该方法主要包括一系列的表面活性剂层，每一层都有其自己的散射长度密度 ρ 和厚度 τ ，该值也包括了连续的两层之间的界面粗糙度。实际上，大部分的表面都不同程度地受到了界面粗糙度的影响，从而发生了镜面反射[25. 26]，特别是液体表面甚至会出现因为受热而引发的表面张力波。把计算值和测量值加以比较就会发现在每一层上， ρ 和 τ 都有不同程度的变化，直到二者的相容达到最佳(由最小二乘法迭代得到)。于是就可以相应的得到二级参数，如单分子的面积或者是表面覆盖度(如下所述)。

考虑到表面活性剂单层厚度 d 和折光指数 n_1 的简单性，我们引入体相折光指数 n_0 和 n_2 (见图 4.11 (b))。如果表面活性剂的溶液组成是无反射的水(NRW)，其组成是摩尔分率为 8%的 D_2O 加入到普通水中，此时 $\rho=0$ 而 $n=1$ ，所以，对于 NRW 来说就没有散射因素，所有的散射均是由表面活性剂单层引起的，如果把所有自表面活性剂单层所得的数据整理为一个模型的话，那么表面过剩 Γ 就可以计算如下：

$$A_s = \frac{\sum b_i}{\rho(z)\tau} = \frac{1}{\Gamma N_a} \quad (4.37)$$

其中， $\sum b_i$ 是单分子散射长度的总和， N_a 是阿佛加德罗常数， $\rho(z)$ 和 τ 是由上面提到的方法所确定的最佳散射线密度和厚度。而 τ 的值是与所选择的模型有关的，并且随所选择用来描述正交于表面的散射长度密度的散射分布函数变化。然而，依照 Simister 等[29]的研究结果，能得到一个较好的拟合结果的 $\rho(z)$ 值的设定也可精确补偿 τ 的变化，这样使得 A_s 不随 τ 的变化而变化。

第二种方法是动力学近似法(也称为Born近似法)[30]。按照这种方法，反射率 $R(Q_z)$ 与和界面正交的散射长度密度 $\rho(z)$ 有关

$$R(Q_z) = \frac{16\pi^2}{Q_z^2} |\hat{\rho}(Q_z)|^2 \quad (4.38)$$

其中， $\hat{\rho}(Q_z)$ 是关于 $\rho(z)$ 的一维傅立叶变换

$$\hat{\rho}(Q_z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-iQ_z z) \rho(z) dz \quad (4.39)$$

关于动力学近似法研究薄膜吸附的进展详情可以参见文30.31。对于表面活性剂单层在空气-溶液界面上的吸附，人们研究的重点除了吸附膜的厚度，表面覆盖度之外，还包括表面活性剂链、头基与水的相对位置，以及相对于界面的正态分布的宽度。这些结构特征可以通过补充的析R(Q)图来获得，R(Q)则由H，D同位素标记的表面活性剂检测得到。这就是部分结构因子分析法(PSF)，在进行动力学近似的时候是非常有效的。通过标记方案，总的散射可以由多个部分结构因子来表示，而这些结构因子是用来描述界面上的各种组分的[30.32]。接下来就是对于简单的两组分体系—表面活性剂(A)和溶剂(S)—的分析。基于上面的说明，散射长度密度 $\rho(z)$ 可以表示为：

$$\rho(z) = N_S(z)b_S + N_A(z)b_A \quad (4.40)$$

其中 $N_A(z)$ 和 $N_S(z)$ 分别是溶液和溶剂的分子数密度，而 b_i 则是散射长度联合式4.38和4.40就可以得到

$$R(Q_z) = \frac{16\pi^2}{Q_z^2} [b_A^2 h_{AA} + b_S^2 h_{SS} + 2b_A b_S h_{AS}] \quad (4.41)$$

其中的 h_{ii} 和 h_{ij} 是部分结构因子(PSF)： h_{ii} 是包含各组分分布信息的同项，并且 h_{ii} 是关于 $N_i(z)$ 的一维傅立叶变换

$$h_{ii}(Q_z) = |N_i(Q_z)|^2 \quad (4.42)$$

h_{ij} 两组分之间的交叉项，可以描述不同组分之间的相互位置。在上面给出的关于表面活性剂的溶液和溶剂的例子中，假设A和S在界面的分布分别是偶(关于中心对称)奇分布[33]，则有下式

$$h_{AS} = \pm(h_{AA} h_{SS})^{1/2} \sin(Q_z \delta_{AS}) \quad (4.43)$$

其中， δ 是表面活性剂和溶剂分布中心之间的距离差。分布有可能不是精确的是偶/奇分布，对该假设的偏离有可能影响结果的准确性，而由该结果可得到 δ_{AS} 。对该近似不适用的情况在其它地方被详细的讨论[34]，但对于AOT以及其它类似的衍生物一般不会发生该情况[35.36]。

原则上, $N_i(z)$ 可以由PSF的傅立叶变换得到, 但实际上, 我们有可以完全表达这一值的分析函数, 该函数是由傅立叶变换而来, 适合于实验数据。对于可溶的表面活性剂单层, 该函数表明, Gaussian可以更好的表示数密度图 $N_A(z)$ [37]:

$$N_A(z) = N_{A0} \exp\left(\frac{-4z^2}{\sigma_A^2}\right) \quad (4.44)$$

其中 N_{A0} 数密度的最大值, σ_A 是最大数密度 $1/e$ 时分布宽度, 表面活性剂单层的吸附量 Γ_m 与 N_{A0} 可以由下式关联:

$$\Gamma_m = \frac{1}{A_s} = \frac{\sigma_A N_{A0} \pi^{1/2}}{2} \quad (4.45)$$

A_s 为每个分子的面积而对于界面上溶剂的分布, 常用的分析形式是通过双曲正切给出的:

$$N_s = N_{s0} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{z}{\zeta}\right) \right] \quad (4.46)$$

其中, N_{s0} 是水在体相溶液中的数密度, ζ 是宽度参数, 于是由式4.44和4.46确定的分布的PSF就是:

$$Q_z^2 h_{AA} = \frac{\pi \sigma_A^2 N_{A0}^2 Q_z^2}{4} \exp\left(-\frac{Q_z^2 \sigma_A^2}{8}\right) \quad (4.47)$$

$$Q_z^2 h_{SS} = \frac{N_{s0}^2 \zeta^2 \pi^2 Q_z^2}{4} \operatorname{cosech}^2\left(\frac{\zeta \pi Q_z}{2}\right) \quad (4.48)$$

交叉PSF即 h_{AS} 可以由上面直接关联 h_{AA} 和 h_{SS} 的方程4.43得到, 同时还可以确定关于 δ_{AS} 的函数:

$$Q_z^2 h_{AS} = \frac{\sigma_A N_{s0} N_{A0} \pi^{3/2} \zeta Q_z^2}{4} \exp\left(-\frac{Q_z^2 \sigma_A^2}{16}\right) \operatorname{cosech}\left(\frac{\zeta \pi Q_z}{2}\right) \sin \pi \delta_{AS} \quad (4.49)$$

由动力学近似得到的结构参数(不包括 δ_{AS})与我们假设的分布的形状是没有关系的。溶质的结构参数(由表面覆盖度 Γ_m 表示)是与关于 $N_A(z)$ 的任何假设都没有关系的[30]。在水的表面上, 对于具有Gaussian分布的表面活性剂单层, 与空气和NRW下的情况相比较, 反射率可以由下面的式子给出[38.39]:

$$\frac{Q_z^2 R(Q_z)}{16\pi^2} \approx (\Gamma_m N_A b_A)^2 \exp(-Q_z^2 \sigma_A^2) \quad (4.50)$$

其中, N_A 为阿佛加德罗常数。于是以 $\ln Q_z^2 R(Q_z)$ 对 Q_z^2 的曲线外推到 $Q_z = 0$ 就是与 Γ_m 的值无关的模型。

动力学近似法假设所有的散射都是单散射，也就是说，忽略样品内部的多散射效应。所以，该近似只在散射极为微弱的条件下才成立，即入射光的强度(I_0)要远远大于散射光的强度(I)，在实际应用反射的时候，该近似在 $Q \sim Q_c$ 的区域附近不成立，因为此时 $I_s \sim I_0$ ，不能认为散射是极为弱的。所以，只有在远离全反射区域的时候，才可以利用该近似解释反射数据。所以方程4.38只是近似的并且在Q值极低的时候根本不适用。所以，为了利用全部实验范围内的数据，并且为了解释在 $Q \sim Q_c$ 附近，该近似不适用的原因，每一个 $R_Q(z)$ 的计算值在与检测值进行比较前必须要加以校正[28.40]。

目前，一篇优秀的关于中子反射计应用的综述已经发表[41]。

2.4 参考文献

1. Bacon, G. E. *'Neutron Scattering in Chemistry'* Butterworths, 1977, London.
2. ILL World Wide Web page: <http://www.ill.fr>
3. ISIS World Wide Web page: <http://www.isis.rl.ac.uk>
4. Finney, J.; Steigenberger, S. *Physics World* **1997**, *10*, issue 12 (report published on PhysicsWorld Web page: <http://www.physicsweb.org/article/world/10/12/7>).
5. Heenan, R. K; Penfold, J.; King, S. M. *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 1140.
6. King, S. M. *'Small-Angle Neutron Scattering'* a report published on ISIS Web page, 1997.
7. Cabane, B. in *'Surfactant Solutions: New Methods of Investigation'*, (Ed. Zana, R.), Surfactant Science Series vol 22, p57-139, Marcel Dekker Inc., 1987, New York.
8. Eastoe, J. in *'New Physico-Chemical Techniques for the Characterisation of Complex Food Systems'*, (Ed. Dickinson, E.), p268-294, Blackie, 1995, Glasgow.
9. Ottewill, R. H. in *'Colloidal Dispersions'*, (Ed. Goodwin, J. W.), R.S.C, 1982, London.
10. Chen, S-H. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 351.
11. Kotlarchyk, M.; Chen, S-H.; Huang, J. S.; Kim, M. W. *J. Phys. Chem.* **1984**, *29*, 2054.
12. Ashcroft, N. W.; Lekner, J. *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 83.
13. Cebula, D. J.; Myers, D. Y.; Ottewill, R. H. *Colloid Polym. Sci.* **1982**, *260*, 96.
14. Goodwin, J. W.; Ottewill, R. H.; Owens, S. M.; Richardson, R. A.; Hayter, J. B. *Macromol. Chem. Suppl.* **1985**, *10/11*, 499.
15. Heenan, R. K.; Eastoe, J. *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 749.
16. Guinier, A. *Annales de Physique* **1939**, *12*, 161.
17. Porte, G. in *'Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers'* (Eds. Gelbart, W. M.; Ben-Shaul, A.; Roux, D.), Springer-Verlag, 1994, New York, p105-145.
18. Porod, G. *Koll. Z.* **1951**, *124*, 82.
19. Auvray, L.; Auroy, P. in *'Neutron, X-Ray and Light-Scattering'* (Eds. Lindner, P.; Zemb, Th.), Elsevier Science Publishers, 1991, Holland.
20. Markovic, I.; Ottewill, R. H.; Cebula, D. J.; Field, I.; Marsh, J. *Colloid Polym. Sci.* **1984**, *262*, 648.
21. Born, M.; Wolf, E., *'Principles of Optics'*, 6th edition, Pergamon Press, 1980, Oxford.

22. Eastoe, J. '*Small-Angle Neutron Scattering* in '*New Physico-Chemical Techniques for the Characterisation of Complex Food Systems*', (ed. Dickinson, E.), p268-294, Blackie, 1995, Glasgow.
23. Abelès, F. *Ann. Phys. (Paris)* **1948**, *3*, 504.
24. Heavens, O. J. '*Optical Properties of Thin Solid Films*', Butterworths Scientific Publications, 1955, London.
25. Nevot, L.; Croce, P. *Rev. Phys. Appl.* **1980**, *15*, 761.
26. Sinha, S. K.; Sirota, E. B.; Garoff, S.; Stanley, H. B. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 2297.
27. Thomas, R. K.; Penfold, J. *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, *2*, 1369.
28. Lu, J. R.; Simister, E. A.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Rennie, A. R.; Penfold, J. *Langmuir* **1992**, *8*, 1837.
29. Simister, E. A.; Thomas, R. K.; Penfold, J.; Aveyard, R.; Binks, B. P.; Cooper, P.; Fletcher, P. D. I.; Lu, J. R.; Sokolowski, A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1383.
30. Crowley, T.; Lee, E. M.; Simister, E. A.; Thomas, R. K. *Physica B* **1991**, *173*, 143.
31. Lu, J. R.; Simister, E. A.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6024.
32. Simister, E. A.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1373.
33. Cooke, D. J.; Lu, J. R.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Pitt, A. R.; Simister, E. A.; Penfold, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10298.
34. Simister, E. A.; Lee, E. M.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Macromol. Rep.* **1992**, *A29*, 155.
35. Li, Z. X.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1995**, *98*, 243.
36. Li, Z. X.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1615.
37. Lu, J. R.; Li, Z. X.; Smallwood, J. A.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8233.
38. Li, Z. X.; Lu, J. R.; Thomas, R. K. *Langmuir* **1997**, *13*, 3681.
39. Li, Z. X.; Lu, J. R.; Thomas, R. K.; Rennie, A. R.; Penfold, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 565.
40. Crowley T.L. *Physica A* **1993**, *195*, 354.
41. Penfold, J.; Richardson, R. M.; Zarbakhsh, A.; Webster, J. R. P.; Bucknall, D. G.; Rennie, A. R.; Jones, R. A. L.; Cosgrove, T.; Thomas, R. K.; Higgins, J. S.; Fletcher, P. D. I.; Dickinson, E.; Roser, S. J.; McLure, I. A.; Hillman, A. R.; Richards, R. W.; Staples, E. J.; Burgess, A. N.; Simister, E. A.; White, J. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3899.