

(名大院工) ○山口 毅、阿部勇佑

【緒言】 溶液中の溶媒分子のダイナミクスに対する動的溶媒効果は、溶液中の化学反応や物質移動を考える上で重要であり、これまでに数多くの研究が行われている。これまでの研究では、溶媒の巨視的粘度と反応速度や緩和時間との相関によって、動的溶媒効果の整理がなされてきた。この相関は、媒質中に置かれた物体の運動に対する摩擦係数が媒質の粘度に比例するという流体力学モデルを基礎としたものであり、溶質分子が溶媒分子と同程度のサイズであることに起因する流体力学モデルの破れに関しても、これまでに様々な議論が行われている。

液体の粘度 η_0 は液体のダイナミクスを反映した動的な物理量であり、近似的には $\eta_0 = G_\infty \tau_\eta$ で表わすことができる。ここで G_∞ 、 τ_η はそれぞれ高周波ずり弾性率、粘弾性緩和時間である。液体は巨視的な変形に対して、 τ_η より長い時間スケールでは粘性流体、 τ_η より短い時間スケールでは弾性体として振舞う。従って、もし仮に溶媒を連続体として扱う近似が十分に成り立っていたとしても、問題とする分子運動や化学反応の時間スケールが τ_η より短い場合には、古典的流体力学モデルで予想される粘度との相関は成立しない。

我々はこれまでの研究で、種々の高粘性液体の MHz 領域での粘弾性スペクトルを実験的に測定し、粘度が同程度の液体であっても、分子間相互作用や分子形状に依存して、粘弾性緩和時間が大きく異なることを示している[1]。そこで本研究では、粘度が同程度で粘弾性緩和時間が大きく異なる各種溶媒中で、粘弾性緩和より速い再配向緩和を測定し、溶媒の粘弾性緩和と溶質の回転ダイナミクスに対する動的溶媒効果との関係を検討する。

【実験】 溶質としてベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニルの重水素化物を用いた。 $^2\text{H-NMR}$ の反転回復法によって重水素核のスピン-格子緩和時間 T_1 を決定し、四極子緩和機構に基づいて再配向相関時間 τ_{2R} を導出した。四極子緩和定数には重ベンゼンの文献値 193 kHz を用いた。溶媒にはベンゼン、エチレングリコール (以上小分子)、スクアラン、1-ドデカノール、セバシン酸ビスエチルヘキシル (以上鎖状分子)、フタル酸ビスエチルヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ベンジルブチル (以上環状分子)、各種シリコンオイルを用いた。既報の研究により、粘弾性緩和時間はシリコンオイル>環状分子>鎖状分子>小分子であることが示されている。測定温度は 25 ± 2 °C、溶質濃度は 1wt%以下である。

【結果】 図1に各種溶媒中でのナフタレンの再配向相関時間を示す。同程度の粘度を有する溶媒中であっても、再配向緩和時間には一桁近い違いがあることが分かる。破線は流体力学モデルから予想

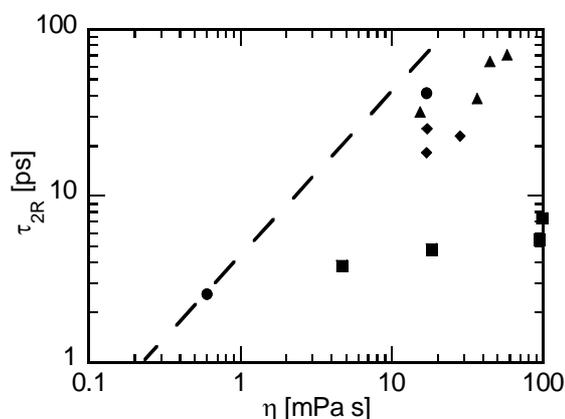


図1 各種溶媒中におけるナフタレンの α 位のD核の緩和時間から求められた再配向緩和時間。●、■、◆、▲はそれぞれ小分子、シリコンオイル、環状分子、鎖状分子を示す。

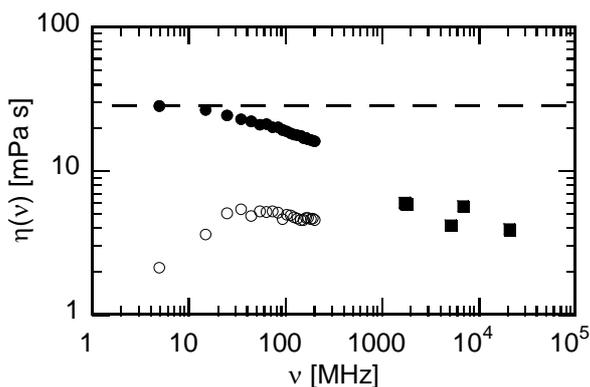


図 2 スクアランの複素粘性スペクトル（実部：●、虚部：○）と溶質の再配向緩和から計算された実効粘度（■）の比較

に関してはナフタレンと同様の傾向が得られた。また、流体力学モデルからのずれは、再配向緩和時間の長い大きな溶質ほど小さくなった。

溶媒の粘弾性緩和と溶質の再配向緩和との比較のため、再配向緩和に関する実効粘度を $\eta_{\text{eff}} = \eta(\text{benzene}) \tau_{2R} / \tau_{2R}(\text{benzene})$ で、実効周波数を $\nu_{\text{eff}} = 1/2\pi\tau_{2R}$ で定義し、既報の複素粘性スペクトル[1]との比較を試みた。スクアランに関する結果を図 2 に示す。複素粘性スペクトルの測定周波数帯(5~205 MHz)が低いために、 ν_{eff} に対応する周波数がカバーされていないが、実効粘度は複素粘性スペクトルの高周波数領域への延長線上にあることから、溶質分子の回転運動に対して働く摩擦は、低周波極限の粘度ではなく、回転緩和の時間スケールでの粘度によって決定されている可能性が示唆される。

エチレングリコールにおける同様の比較を図 3 に示す。エチレングリコールに関しては、縦波超音波吸収測定により、縦波粘性率は緩和時間 53 ps のデバイ成分と周波数に依存しない成分の和で表わされている[2]。そこで、複素ずり粘性係数 $\eta(\nu)$ についても同様に $\eta(\nu) = \eta_0 [f_{\text{slow}} / (1 + 2\pi i \tau_\eta \nu) + (1 - f_{\text{slow}})]$ ($\tau_\eta = 53$ ps, $\eta_0 = 16.9$ mPa s) で表わされると仮定して GHz 領域の $\eta(\nu)$ を推算して比較に用いた。周波数に依存しない成分を無視した場合 ($f_{\text{slow}} = 1$) や遅い成分の比率 f_{slow} を縦波粘性率と同じ (0.41) と

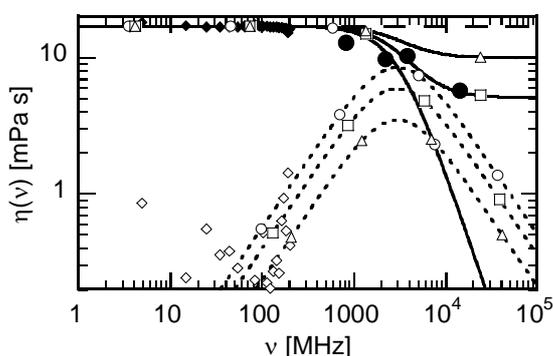


図 3 エチレングリコールの複素粘性スペクトル（実部：◆、虚部：◇）と溶質の再配向緩和から計算された実効粘度（●）の比較。実線、点線は縦波超音波の緩和時間を用いて計算された複素粘性スペクトルであり、遅い成分の割合 f_{slow} は 1 (○)、0.7 (□)、0.41 (△) である。

される傾き 1 の直線であるが、再配向緩和時間は連続流体モデルには全く従っていない。また、同程度の粘度で比較すると、再配向緩和時間は低分子 > 環状分子 > 鎖状分子 > シリコンオイルとなっており、粘弾性緩和時間の順序と対応している。粘弾性緩和時間が長くなるにつれて、粘弾性緩和時間より速い時間スケールでの粘性は低下するため、この再配向緩和時間の溶媒依存性は、速い時間スケールでの粘性の溶媒依存性として理解することもできる。他の溶質に関しても、溶媒依存性

とした場合には、回転緩和に対する実効粘度は高周波粘度とは対応しないが、 $f_{\text{slow}} = 0.7$ と調節することによって、高周波粘度と実効粘度を対応させることができた。

現在は、再配向緩和と粘弾性のより詳細な比較のため、蛍光異方性測定による再配向緩和関数の測定を試みている。

【参考文献】

- 1) T. Yamaguchi, T. Akatsuka and S. Koda, *J. Phys. Chem.* **B117**, 3232 (2013).
- 2) E. Wald and U. Kaatz, *J. Phys. Chem.* **B118**, 13300 (2014)