

4P018

3, 7-ジメチル-1-オクタノールのドメイン構造ダイナミクスと粘弾性

¹名大院工, ²福岡大理, ³京大原子炉

○山口 毅¹, 吉田亨次², 山口敏男², 齋藤真器名³, 瀬戸 誠³

Dynamics of Domain Structure and Viscoelastic Relaxation of 3,7-Dimethyl-1-octanol

○Tsuyoshi Yamaguchi¹, Koji Yoshida², Toshio Yamaguchi², Makina Saito³, Makoto Seto²

¹ Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

² Faculty of Science, Fukuoka University, Japan

³ Research Reactor Institute, Kyoto University, Japan

【Abstract】 The structure factor of higher alcohols exhibits a prepeak in low- q region in addition to the main peak common to other molecular liquids. The prepeak reflects the mesoscopic structure composed of polar OH domain and nonpolar alkyl one, as is the case of room temperature ionic liquids. The structural relaxation of a branched higher alcohol, 3,7-dimethyl-1-octanol (dmocOH) was measured in this work experimentally at the two peaks by means of γ -ray quasielastic scattering spectroscopy, and the relaxation times were compared with those of the viscoelastic relaxation. The viscoelastic relaxation of dmocOH was bimodal, and the relaxation times of the faster and the slower modes correspond to the structural relaxation at the main peak and the prepeak, respectively. It suggests that the dynamics of the domain structure represented by the prepeak contributes to the shear viscosity through the slower mode of the viscoelastic relaxation.

【序】 長いアルキル鎖の末端に水酸基を持つ高級アルコール液体の構造は、直鎖状の水素結合ネットワークで特徴づけられる。これらの液体の X 線・中性子散乱で測定される構造因子には、分子間距離に対応するピーク位置に見られる主ピークに加えて、水素結合鎖間の距離に対応する波数にプレピークが観測される。このプレピークは OH 基からなる極性ドメインとアルキル鎖からなる無極性ドメインで構成されるメソ構造を反映したものであり、長いアルキル鎖を持つイオン液体に見られるドメイン構造と共通の起源を有している。このドメイン構造は、界面活性剤溶液の大きな構造粘性の原因となっているメソ構造とも共通点を有しているため、高級アルコールのドメイン構造が粘性に与える影響は興味深い。これまでの研究で我々は、一連の直鎖高級アルコールに対して分子動力学(MD)シミュレーションを行い、ドメイン構造のダイナミクスが粘弾性緩和の遅い成分を通じて粘性に影響を与えていることを見出している[1]。本研究では、プレピークを示す高級アルコールの一つである 3,7-ジメチル-1-オクタノール(dmocOH)を対象として、ドメイン構造のダイナミクスを γ 線準弾性散乱法によって測定し、粘弾性緩和と比較することで、粘性に対するドメイン構造の寄与を実験的に検証した。

【実験方法】 γ 線準弾性散乱は SPring-8 の BL09XU で既報の方法で測定した[2]。入射光、散乱光ともに、線幅 4.7 neV の鋭い核共鳴線を持つ ⁵⁷Fe を濃縮した α 鉄箔を透過させ、両共鳴線の間干渉信号を時間領域で解析することで、数十 ns から数 μ s の中間散乱関数の緩和時間を決定した。測定に際しては、入射光側、散乱光側に挿入し

た鉄箔に対し、それぞれ異なる方向から磁場を加えて核準位を分裂させ、吸収線をマルチライン化することで、測定精度の向上を図った。干渉信号の解析に当たっては、中間散乱関数 $I(q,t)$ として Kohlraush-William-Watt (KWW) 関数 $I(q,t)/I(q,0) = A \exp[-(t/\tau)^\beta]$ を仮定して、パラメータの最適化を行った。測定波数 q は 5.0 nm^{-1} と 12.8 nm^{-1} であり、それぞれプレピーク、主ピークに対応する。測定温度は $178 \text{ K} \sim 258 \text{ K}$ である。

粘弾性スペクトルは、水晶振動子を用いたずりインピーダンス法によって測定した。測定周波数は $5 \sim 205 \text{ MHz}$ 、測定温度は $238 \text{ K} \sim 298 \text{ K}$ である。定常粘度、密度はスタビンガー粘度計を用いて $213 \text{ K} \sim 313 \text{ K}$ で測定した。

【結果・考察】 Fig. 1 に定常粘度で規格化した周波数に対してプロットした規格化した粘弾性スペクトルを示す。異なる温度のスペクトルは概ね一本のマスターカーブに帰着することから、粘弾性緩和時間は定常粘度に比例することが分かる。また、直鎖アルコールに対する MD シミュレーション[1]で見られたように、粘弾性スペクトルは二段緩和を示している。遅い過程を Debye 緩和、速い過程を Cole-Davidson 緩和と近似することで、Fig. 1 の黒線に示すように、実測のスペクトルを良好に再現することができた。規格化された緩和周波数と定常粘度の温度依存性から見積もられた、両成分の平均緩和時間の温度依存性を Fig. 2 の白印に示す。

γ 線準弾性散乱法によって、主ピーク、プレピークにおける中間散乱関数の緩和時間を温度の関数として良好に決定することができた。同様のプレピーク構造を持つイオン液体について中性子スピンエコー法で報告されているように[3]、プレピークの構造緩和時間は主ピークのものよりも一桁以上遅いことが示された。

モード結合理論に基づけば、ある波数での構造緩和の粘弾性緩和に対する寄与は、中間散乱関数の二乗で記述することができる。そこで、主ピーク、プレピークにおける中間散乱関数の二乗の平均緩和時間 $\langle \tau_2 \rangle$ を求め、Fig. 2 において粘弾性緩和の両成分の緩和時間と比較した。粘弾性緩和の速い成分の緩和時間は主ピーク、遅い成分はプレピークの緩和時間と良く対応している。この対応は直鎖アルコールに対する MD シミュレーション[1]で見出されているものと同様であり、高級アルコールのメソスケールのドメイン構造のダイナミクスが、粘弾性緩和の遅い成分を通じて定常粘度に影響を与えていることを、本研究によって実験的に示すことができた。

【参考文献】

- [1] T. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **145**, 194505 (2016).
 [2] M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, and Y. Yoda, *Hyperfine Interact.* **206**, 87 (2012).
 [3] M. Kofu and coworkers, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 2773 (2013).

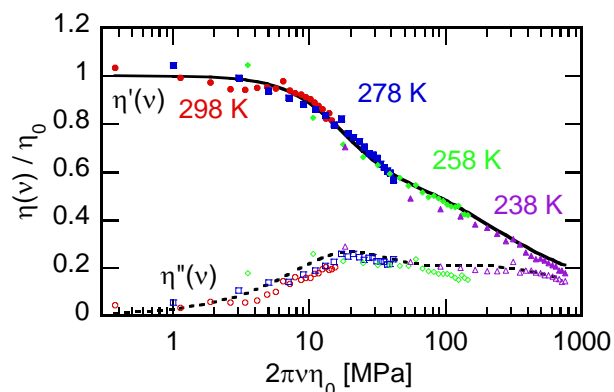


Fig. 1. The normalized shear relaxation spectra at four different temperatures. The black lines show the fitting lines with a Debye + Cole-Davidson function.

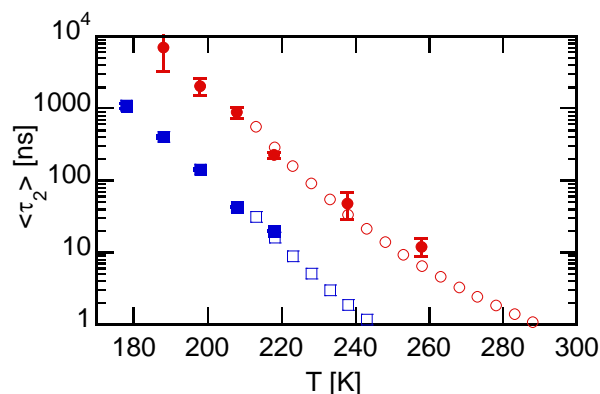


Fig. 2. The relaxation times of the intermediate scattering functions at the main peak (filled blue squares) and the prepeak (filled red circles) are compared with those of the faster (blue open squares) and the slower (red open circles) of the shear relaxation.