

令和元年6月11日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05514

研究課題名(和文) 高粘性液体における粘度と構造緩和のデカップリング

研究課題名(英文) Decoupling between shear viscosity and structural relaxation of viscous liquids

研究代表者

山口 毅 (Yamaguchi, Tsuyoshi)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：80345917

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：中性子・線準弾性散乱実験と横波超音波を用いた複素粘性係数測定を組み合わせることによって、粘性を支配する微視的液体構造の抽出を行った。静的構造因子が分子間距離に対応する単一のピーク(主ピーク)によって特徴づけられる場合には、主ピークの構造緩和が粘性を支配することが示された。一方、静的構造因子の低角部に中距離構造を反映したプレピークが存在する液体である、長いアルキル鎖を持つイオン液体および高級アルコールについて同様の解析を行ったところ、前者では粘度に対する中距離構造の寄与が小さく、後者では寄与が大きいという、系に依存する結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体の巨視的物性を微視的相互作用・分子運動から理解することは、液体の統計力学の根本的な問題の一つであり、巨視的粘性を支配する微視的構造を実験的に抽出するという本研究で提案した手法は、この根本的問題の解決に寄与するものである。また、線形応答としての粘性を支配する微視的モードの違いが非線形レオロジーに反映されるという知見も得られており、今後は非線形レオロジーへの発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have presented an experimental method to extract the microscopic structure coupled to shear viscosity by means of the combination of frequency-dependent complex shear viscosity and the neutron or X-ray quasielastic scattering. When the static structure is characterized by the strong main peak corresponding to the intermolecular contact distance, the structural relaxation at the main peak is shown to dominate the viscoelastic relaxation. The same methodology was also applied to liquids possessing prepeak reflecting the intermediate-range structures, such as ionic liquids with a long alkyl chain and higher alcohols. The structural relaxation at the prepeak contributes significantly to the shear stress in the case of higher alcohol, whereas the coupling is rather weak in the case of ionic liquids.

研究分野：化学物理

キーワード：構造緩和 高粘性液体 粘弾性 デカップリング 中間散乱関数

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

過冷却液体の粘度の、ガラス転移温度近傍における、温度低下に伴う急激な粘度上昇を理解することは、ガラス転移の物理の中心的な課題の一つである。低周波数極限における定常粘度の増加は粘弾性緩和時間の増加を意味する。粘弾性緩和は何らかの微視的液体構造の緩和を反映したものであり、通常は、分子スケールでの密度・密度時間相関関数で定義される中間散乱関数の緩和と同一視されることが多い。

中間散乱関数の緩和と粘弾性緩和は共に実測可能な物理量であるため、両者の関係は原理的には実験で直接検証可能である。これまでに種々の過冷却液体の中間散乱関数の測定が、X線・中性子準弾性散乱法によってなされており、その構造緩和時間の温度依存性と粘度の温度依存性との比較がなされている。

準弾性散乱法によって測定できる構造緩和の時間スケールはピコ秒からマイクロ秒である。同時間スケールの粘弾性緩和は既存のレオメータでは測定できないため、従来の研究では、構造緩和時間を粘弾性緩和時間と直接比較することは困難であり、粘度の温度依存性との比較のみがなされることが多かった。しかし我々は、横波超音波を用いたずりインピーダンス法により、MHz領域でのイオン液体の粘弾性緩和を実測し、中性子スピネコー(NSE)法で測定された構造緩和との直接比較が可能であることを示した。

2. 研究の目的

高粘性液体の微視的構造緩和と粘度との関係を、前者をX線・中性子準弾性散乱で、後者の周波数依存性をずりインピーダンス法で測定することで実験的に明らかにし、その機構を分子動力学(MD)シミュレーションで解析する。高粘性液体の構造緩和と粘弾性緩和との間に、何か普遍的な関係が存在するのか、あるいは両者の関係は系の詳細に依存する多様性を有するのかを明らかにし、後者の場合には両者の関係を支配する分子間相互作用や液体構造を明確にすることが、本研究の最終的な目的である。

3. 研究の方法

(1) 周波数依存の複素粘性スペクトルと中間散乱関数の実験的比較

研究代表者らがこれまでに構築した、横波超音波水晶振動子を用いたずりインピーダンス法による複素粘性係数測定をMHz領域で行い、中性子・ γ 線準弾性散乱測定で得られた中間散乱関数と比較することによって、構造緩和と粘弾性の関係を検討した。前者のずりインピーダンス法については、氷点下を含む幅広い温度領域での測定が可能になるように、低温恒温槽を導入し、結露対策などの装置の改良も行った。中間散乱関数測定に関しては、液体3,7-ジメチルオクタノールの測定を、京都大学原子炉実験所(現 複合原子力科学研究所)の齋藤真器名博士、瀬戸誠教授との共同研究で、SPring-8において γ 線準弾性散乱法を用いて行い、液体1-ドデカノールの測定を、米国National Institute of Standards and Technology(NIST)、NIST中性子研究センター(NCNR)所属のAntonio Faraone博士、長尾道弘博士との共同研究で、米国メリーランド州にあるNCNRの実験用原子炉で行った。

(2) 平衡MDシミュレーションの相互相関解析による構造・応力相関の解析

動径分布関数や静的構造因子で表される液体構造と粘性との関係を明らかにするために、平衡MDシミュレーションを用いて、実空間及び逆空間での二体密度関数の揺らぎとずり応力の相互時間相関関数を解析する手法を提案し、単純液体の代表であるLennard-Jones(LJ)液体や、水、アルコールなどの水素結合性液体、および長いアルキル鎖を持つイオン液体に適用した。MDシミュレーションは本研究費で購入したワークステーションを用いて行った。

(3) 長鎖分子の並進配向結合の解析

高級アルコールとの比較対象として行った直鎖アルカンの系で、集団的配向とずり応力の相互相関である並進配向結合が粘弾性緩和に大きく寄与していることが判明したため、同系で平衡MDシミュレーションを用いて並進配向結合の解析を行った。計算は本研究費で購入したワークステーションを用いて行った。また、異方的分子と等方性分子の混合系液体に対する並進配向結合係数の実験的・理論的研究も行った。

(4) 非平衡MDシミュレーションによるせん断下の構造歪みと非線形レオロジーの解析

平衡MDによる相互相関解析に対応するものとして、有限のずりを加えた非平衡MDシミュレーションを用いた解析を行った。ずり流動下の構造因子や集団配向の非線形性と粘度の非ニュートン性を比較することによって、非ニュートン粘性の起源を解析した。対象とした系は、LJ液体、1-オクタノールおよびイオン液体である。前二者の計算は本研究費で購入したワークステーションを用い、イオン液体の計算に関しては、自然科学研究機構・岡崎共通研究施設・計算科学研究センターのスーパーコンピュータを用いた。

(5) イオン液体・高分子混合系の粘弾性

長さスケールが異なる複数の構造が共存する系の例として、ポリエチレングリコール(PEG)のイオン液体溶液のMHz領域での粘弾性測定を、ずりインピーダンス法を用いて行った。高

周波粘度との比較のため、ベクトルネットワークアナライザを用いたインピーダンス測定により、直流伝導度測定も行った。

4. 研究成果

(1) 典型的高粘性液体における構造緩和と粘弾性緩和の対応

典型的ガラス系液体としてよく研究されているオルトターフェニルとグリセリンについて、MHz 領域での複素粘性スペクトルを種々の温度で測定し、中性子スピンエコー法で既に測定されている、構造因子のピーク波数での重水素化物の中間散乱関数と比較した。異なる温度での中間散乱関数及び粘弾性スペクトルは共に、中間散乱関数の緩和時間で換算するとそれぞれのマスターカーブに帰着し、また、中間散乱関数と粘弾性緩和との間には、モード結合理論(MCT)で予想されている関係があることが確認された。このことから、これらの液体の粘性は、構造因子のピーク波数での構造緩和に支配されていると結論付けた[13]。

粘弾性緩和と構造緩和との間の上記の関係の確認のため、LJ 液体の平衡 MD シミュレーションを行い、二体密度関数とずり応力の相互相関解析から、粘弾性緩和と結合した液体構造の抽出を行った。粘弾性緩和の主緩和は構造因子の主ピークの異方的シフトに帰属されるという結果が得られ、主ピークにおける中間散乱関数と粘弾性緩和との間に実験的に見られた関係には一般性があることが確認された。また、同 LJ 液体でずり流動を加えた非平衡 MD シミュレーションを行い、shear thinning が Cox-Merz 則で予想されるよりも数倍低いずり速度で起こることを見出した。構造因子の主ピークの異方的シフトの非線形性が始まるずり速度も shear thinning の開始と同程度であった。このことから、構造因子の主ピークが鋭く、液体構造の平衡構造からのずれが、少ないピークシフトで誘起されるために、shear thinning が Cox-Merz 則の予想よりも起こりやすいと結論した[5]。

(2) 濃厚有機リチウム電解液

本研究課題の基礎となる研究において研究代表者らは、中性子スピンエコー法を用いてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)のプロピレンカーボネート(PC)溶液の中性子準弾性散乱を測定し、2 mol/kg 以上の高濃度域においては、構造因子に 14 nm⁻¹ 付近の主ピークに加えて 8 nm⁻¹ 付近にプレピークが見られること、プレピークにおける中間散乱関数の緩和は主ピークのものより数倍遅いこと、および室温付近では粘弾性緩和は主ピークの構造緩和に支配されていることを見出している[TY, T. Yonezawa, K. Yoshida, T. Yamaguchi, M. Nagao, A. Faraone, S. Seki, *J. Phys. Chem. B* 119, 15675 (2015)]。

本研究課題において我々はまず、本溶液に特徴的なプレピークの起源を明らかにするために、3 mol/kg LiClO₄/PC 溶液の同位体置換中性子散乱実験を J-PARC/MLF の飛行時間型分光器 NOVA で測定した。実験は、溶媒を重水素化してリチウム原子を ⁷Li、⁶Li、⁹Li (Li の平均散乱長がゼロになる比率の ⁶Li と ⁷Li の混合物) に同位体置換した試料と、リチウム原子を ⁷Li として、溶媒の水素原子を H、D、H+D 1:1 混合物に変化させた試料の、計 5 種類について行った。リチウムを同位体置換した系列では、プレピークの強度は ⁷Li > ⁹Li > ⁶Li の順に系統的に小さくなった。一方溶媒の水素に関しては、H、D 共にプレピークが同程度の強度で見られるが、H+D 1:1 混合物ではプレピークが消失した。同じ系で MD シミュレーションを行い、上記の同位体置換効果を再現することができた。MD シミュレーションの解析から、プレピークはイオン部と溶媒 PC のプロピレン部が分かれたドメイン構造に由来することが明らかとなった[11]。

次に、LiPF₆/PC 溶液及び純 PC について、室温以下の温度領域で粘度と粘弾性緩和の温度依存性の測定を行い、既報の研究で測定した中間散乱関数の温度依存性との比較を行った。電解質溶液と純溶媒共に、粘度の温度依存性は中間散乱関数の緩和時間の温度依存性よりも若干小さいことが示された。また、室温では粘弾性緩和と中間散乱関数が対応しているものの、温度低下とともに、粘弾性緩和が中間散乱関数の緩和よりも速くなるという、粘度の温度依存性と対応する結果が得られた[9]。同液体に対して MD シミュレーションを行い、粘弾性緩和と中間散乱関数の緩和時間の温度依存性の違いの解析を試みたが、現有の計算環境では、ナノ秒より長い時間スケールの集団運動の緩和時間を精度良く決定することが不可能であり、両者の温度依存性の違いを再現することはできなかった。今後は計算手法の開発も含めた検討が必要であると考えられる。

(3) イオン液体の中距離構造と粘弾性

本研究で開発した二体密度関数とずり応力の相互相関解析を用いて、長いアルキル鎖を持つイオン液体に特徴的に見られるドメイン構造が粘性に与える影響を、平衡 MD シミュレーションから解析した。対象は 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([emim][TFSa])および 1-methyl-3-octylimidazolium TFSa ([omim][TFSa])である。後者は特徴的ドメイン構造を示す系であり、前者はドメイン構造を示さない参照系として選択した。両イオン液体共に、粘弾性緩和は電荷密度モードを表す主ピークとのカップリングの緩和と対応しており、研究代表者がモデル系に対する MCT 計算で予測したとおり、電荷密度モードの構造緩和が粘弾性を支配していることが示された。また[omim][TFSa]においては、ドメイン構造とずり応力の相互相関は観測され、プレピークにおける中間散乱関数の緩和から予想される程度の遅い緩和を示したが、対応する緩和は粘弾性緩和にはほとんど見られなかった。このことから、

ドメイン構造は柔らかいため、ドメイン構造の歪みはずり応力とは殆ど結合せずに粘弾性にも反映されないと結論した[4]。同イオン液体に対してせん断流を加えた非平衡 MD シミュレーションも行い、shear thinning と流動下の構造因子の歪みを解析した。shear thinning が始まるせん断速度は、主ピークの異方的シフトの非線形性が始まるせん断速度とほぼ一致しており、粘弾性は主ピークの構造緩和に支配されているという平衡 MD の結果と対応する計算結果が得られた。特に[omim][TFSa]においては、ドメイン構造の歪みに非線形性が見られるせん断速度領域でもずり応力は線形に振舞っており、ドメイン構造とずり応力の結合が弱いことが非平衡 MD でも確認された。また、shear thinning が起こるせん断速度は、Cox-Merz 則による予測より数倍小さく、構造因子のピークシフトが粘弾性を支配する LJ 流体と共通の挙動が見られた(論文投稿中)。

PEG を各種イオン液体に溶解させた溶液について、MHz 領域の粘弾性緩和とイオン伝導度を実験的に測定し、イオン伝導に有効なイオン液体の局所粘度は、MHz 領域で測定される平坦粘度と対応していることが示された。また、イオン液体と PEG の間の水素結合が PEG によるイオン液体の平坦粘度の変化と相関していることが示された[1]。

(4) 水素結合性液体の粘弾性緩和の起源

長いアルキル鎖を持つイオン液体と同様に、極性を持つ水酸基と無極性のアルキル鎖に分かれた中距離構造を示す高級アルコールである 1-butanol, 1-octanol, 1-dodecanol について、平衡 MD シミュレーションを行い、粘弾性緩和と中間散乱関数の比較から、中距離構造が粘性に与える影響を解析した。粘弾性緩和は二段緩和を示し、速い成分、遅い成分はそれぞれ、構造因子の主ピーク、プレピークにおける中間散乱関数の緩和と対応していることが示された[12]。

上記の粘弾性緩和と中間散乱関数の関係を実験的に検証するため、3,7-dimethyl-1-octanol について、 γ 線準弾性散乱による中間散乱関数測定とずりインピーダンス法による粘弾性緩和測定を行った。MD から予想されるとおり、粘弾性緩和は二段緩和であり、速い成分、遅い成分と、主ピーク、プレピークの構造緩和との関係が確認された[7]。

1-アルコールにおいては、重水素化試料の中性子構造因子にプレピークが殆ど観測されないために、中性子準弾性散乱によって中距離構造のダイナミクスを実験的に決定することは困難であった。本研究において我々は、共同研究者(A. Faraone)によって開発された同位体置換中性子スピネコー法を適用することで、液体 1-dodecanol の中距離構造の集団ダイナミクスの測定を試みた。試料として、水酸基、アルキル鎖の水素原子がそれぞれ H、D である計 4 種類の試料について、中性子スピネコー法で波数 4 nm^{-1} の中間散乱関数を測定し、それらの線形結合を計算することで、集団ダイナミクスを決定することに成功した。また、同一の系で MD シミュレーションを行い、実験と MD シミュレーションの間に良好な一致が確認できた。プレピークにおける集団ダイナミクスは、軽水素試料の非干渉性準弾性散乱で測定される単分子ダイナミクスより 2 倍程度遅く、中距離構造の集団ダイナミクスに対する水素結合の寄与が示唆された[2]。

ずり応力と二体密度関数の相互相関解析によって、液体の粘度に影響を及ぼす液体構造を抽出する計算手法を開発し、代表的な水素結合液体である水とメタノールに適用した。水においては、ずり変形の圧縮軸方向に沿った構造因子の変化は、静水圧を印加した際の静的構造因子の変化と対応しており、水の粘性を決定する構造緩和は異方的な圧縮・膨張による構造緩和として理解できることが明らかとなった[8]。一方液体メタノールにおいては、粘弾性緩和の遅い領域において、プレピークとずり応力の相互相関が存在することが示された。この相互相関は、高級アルコールにおいて見られた、中距離構造による遅い粘弾性の前駆現象として理解することができる[10]。

(5) 鎖状分子からなる液体の並進配向結合

直鎖アルコールとの比較対象として、液体直鎖アルカンであるヘキサン、デカン、テトラデカンの平衡 MD シミュレーションを行い、粘弾性緩和スペクトルを計算した。直鎖アルコールと同様に粘弾性緩和は二段緩和であり、速い成分は構造因子の主ピークにおける構造緩和に帰属されたが、アルコールとは異なり、遅い成分は並進配向結合に帰属されることが示された[12]。並進配向結合が非線形レオロジーに果たす役割を明らかにするために、液体ヘキサンについてずり流動を加えた非平衡 MD シミュレーションを行い、ずり速度に依存した粘性係数及び分子配向の解析を行った。shear thinning が始まるせん断速度は、分子配向の非線形性が現れるせん断速度とほぼ一致し、粘弾性が並進配向結合に支配されているという平衡 MD に対応する結果が得られた。また、LJ 液体とは異なり、shear thinning は概ね Cox-Merz 則の予想に従うことも示された。液体中の分子配向は幅広い分布を持つために、平衡分布から大きく乖離した配向分布を作るためには大きなせん断速度が必要であり、そのために LJ 液体よりも shear thinning が起こりにくいと結論付けた[3]。

代表的なネマティック液晶形成物質である 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) と球状分子である四塩化炭素の混合系について、動的散乱法と複素粘性係数法によって、四塩化炭素が 5CB の並進配向結合に与える影響を実験的に検討した。モル分率 0.1 程度の四塩化炭素の添加で並進配向結合が消失するという散乱法による既報の研究結果とは異なり、四塩化炭素による並進配向結合係数の減少は小さいという実験結果が得られた[6]。

鎖状分子からなる液体の並進配向結合係数に対する球状分子の添加効果を典型的な系で明らかにするために、鎖状分子であるノルマルペンタンと球状分子であるネオペンタンの混合系について、全濃度領域で平衡 MD シミュレーションを行った。並進配向結合係数はノルマルペンタンの体積密度にほぼ比例して、ネオペンタンの添加に伴って減少した。このことは、ずり流動下で生じるノルマルペンタンの配向は、線形応答領域では、ネオペンタンの組成に依存しないことを意味している（投稿中）。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

- [1] [T. Yamaguchi](#) and T. Kikuzawa, “High-frequency shear viscosity and ionic mobility of solutions of polyethylene glycol in ionic liquids”, *J. Mol. Liq.* 284, 252-257 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.015 (査読有)
- [2] [T. Yamaguchi](#), A. Faraone, and M. Nagao, “Collective Mesoscale Dynamics of Liquid 1-Dodecanol Studied by Neutron Spin-Echo Spectroscopy with Isotopic Substitution and Molecular Dynamics Simulation”, *J. Phys. Chem. B* 123, 239-246 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10299 (査読有)
- [3] [T. Yamaguchi](#) and T. Matsuoka, “Translation-orientation coupling and Cox-Merz rule of liquid hexane”, *J. Chem. Phys.* 149, 204502 (2018). DOI: 10.1063/1.5051680 (査読有)
- [4] [T. Yamaguchi](#), “Coupling between mesoscopic dynamics and shear stress of room-temperature ionic liquid”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 17809-17817 (2018). DOI: 10.1039/c8cp02814a (査読有)
- [5] [T. Yamaguchi](#), “Stress-structure coupling and nonlinear rheology of Lennard-Jones liquid”, *J. Chem. Phys.* 148, 234507 (2018). DOI: 10.1063/1.5026536 (査読有)
- [6] W. Hanai, [T. Yamaguchi](#), T. Matsuoka, “Re-investigation of translational-orientational coupling behavior of nematogen in isotropic phase with non-nematogenic additives”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 67, 07LB05 (2018). DOI: 10.7567/JJAP.57.07LB05 (査読有)
- [7] [T. Yamaguchi](#), M. Saito, K. Yoshida, T. Yamaguchi, Y. Yoda, and M. Seto, “Structural Relaxation and Viscoelasticity of a Higher Alcohol with Mesoscopic Structure”, *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 298-301 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b02907 (査読有)
- [8] [T. Yamaguchi](#), “Structural Origin of Shear Viscosity of Liquid Water”, *J. Phys. Chem. B* 122, 1255-1260 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10893 (査読有)
- [9] [T. Yamaguchi](#), K. Yoshida, T. Yamaguchi, M. Nagao, A. Faraone, and S. Seki, “Decoupling Between the Temperature-Dependent Structural Relaxation and Shear Viscosity of Concentrated Lithium Electrolyte”, *J. Phys. Chem. B*, 121, 8767-8773 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04633 (査読有)
- [10] [T. Yamaguchi](#) and A. Faraone, “Analysis of shear viscosity and viscoelastic relaxation of liquid methanol based on molecular dynamics simulation and mode-coupling theory”, *J. Chem. Phys.* 146, 244506 (2017). DOI: 10.1063/1.4990408 (査読有)
- [11] [T. Yamaguchi](#), K. Yoshida, T. Yamaguchi, Y. Kameda, K. Ikeda, and T. Otomo, “Analysis of Prepeak Structure of Concentrated Organic Lithium Electrolyte by Means of Neutron Diffraction with Isotopic Substitution and Molecular Dynamics Simulation”, *J. Phys. Chem. B* 121, 5355-5362 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00686 (査読有)
- [12] [T. Yamaguchi](#), “Viscoelastic relaxations of high alcohols and alkanes: Effects of heterogeneous structure and translation-orientation coupling”, *J. Chem. Phys.* 146, 094511 (2017). DOI: 10.1063/1.4977705 (査読有)
- [13] [T. Yamaguchi](#), “Experimental study on the relationship between the frequency-dependent shear viscosity and the intermediate scattering function of representative viscous liquids”, *J. Chem. Phys.* 145, 194505 (2016). DOI: 10.1063/1.4968208 (査読有)

〔学会発表〕(計 14 件)

- (1) [山口 毅](#), 「濃厚有機リチウム電解液のプレピーク構造：MD シミュレーションと中性子散乱による研究」, 第 39 回溶液化学シンポジウム、2016 年
 - (2) [山口 毅](#), 「液体の高周波レオロジー：原理から応用まで」, 日本材料学会第 66 期通常総会、2017 年
 - (3) [T. Yamaguchi](#), “Stress-Structure Coupling of Liquid 1-Alcohols”, 8th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2017
 - (4) [T. Yamaguchi](#), “Effects of mesoscopic domain structure on shear viscosity of ionic liquids”, ACS Meeting, 2018
- (他 10 件)

6 . 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名：吉田 亨次

ローマ字氏名：YOSHIDA, Koji

研究協力者氏名：山口 敏男

ローマ字氏名：YAMAGUCHI, Toshio

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。